

SÉRIE A, n° 1621

N° D'ORDRE :

2487

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Hermann HERING

Docteur de l'Université de Strasbourg
Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE SOLUTIONS ET HALO-
GÉNURES SIMPLES OU DOUBLES DE CADMIUM ET
DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **16 MARS** 1936 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAN.....	<i>Président.</i>
P. JOB.....	} <i>Examineurs.</i>
G. RIBAUD.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

SÉRIE A, n° 1621

N° D'ORDRE :

2487

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Hermann HERING

Docteur de l'Université de Strasbourg
Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE SOLUTIONS ET HALO-
GÉNURES SIMPLES OU DOUBLES DE CADMIUM ET
DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1936** devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN.....	<i>Président.</i>
P. JOB.....	} <i>Examineurs.</i>
G. RIBAUD.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires



H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		E. VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
Émile BOREL....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CROZE.....	Physique.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).	VALIRON.....	Mathématiques.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MA FEMME

En signe de fidèle attachement.

A Monsieur E. CORNEC
Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg

Hommage de profonde gratitude.

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE SOLUTIONS ET HALOGÉNURES SIMPLES OU DOUBLES DE CADMIUM ET DE POTASSIUM

PAR HERMANN HERING,
Docteur de l'Université de Strasbourg,
Assistant à la Faculté des Sciences.

INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont préparé des chlorures, des bromures et des iodures doubles de cadmium et de potassium, par évaporation de solutions mixtes des sels simples. L'étude bibliographique montre que dans les trois cas on a obtenu des composés qui résultent de la combinaison de ces halogénures dans le rapport d'une molécule de sel de cadmium pour une molécule de sel de potassium; ces composés cristallisent tous avec une molécule d'eau ($\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}, \text{H}^2\text{O}$; $\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}, \text{H}^2\text{O}$; $\text{I}^2\text{Cd}, \text{IK}, \text{H}^2\text{O}$).

On a signalé en outre des chlorures et un bromure doubles, combinaisons de deux molécules de sel de potassium avec une molécule de sel de cadmium ($\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}$; $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}, \text{H}^2\text{O}$; $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}, 6\text{H}^2\text{O}$; $\text{Br}^2\text{Cd}, 2\text{BrK}$ hydraté), mais ces sels n'ont pas été retrouvés par d'autres auteurs. Par contre on connaît bien un iodure de ce type, cristallisant avec deux molécules d'eau ($\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}, 2\text{H}^2\text{O}$).

Enfin, un autre rapport de combinaison, 1.4, apparaît dans un chlorure, $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$, et dans un bromure, $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$. La formation du bromure à partir de solutions a été contestée. On n'a pas obtenu d'iodure de ce type.

Les diagrammes de fusion des couples : chlorure de cadmium-chlorure de potassium, bromure de cadmium-bromure de potassium, iodure de cadmium-iodure de potassium ont été établis par Brand. Les chlorures et les bromures donnent des composés analogues : $\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}$ et $\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}$; $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$ et $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$. Les iodures au contraire donnent un seul composé d'un type différent : $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}$.

Diverses méthodes physiques : cryoscopie (Cornec et G. Urbain), chaleurs de mélange (Chauvenet, P. Job, G. Urbain), ébullioscopie (Bourion et Rouyer; Rouyer), spectres d'absorption (P. Job) ont été utilisées pour rechercher les composés pouvant prendre naissance en solution. Elles mettent en évidence les sels doubles $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}$ et $\text{Br}^2\text{Cd}, 2\text{BrK}$; pour les chlorures la cryoscopie indique $\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}$, tandis que l'ébullioscopie donne des résultats attribués soit à la formation de $2\text{Cl}^2\text{Cd}, 3\text{ClK}$, soit à la formation simultanée de $\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}$ et de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}$.

Dans le tableau ci-dessous figurent tous les sels doubles qui ont été signalés.

Par voie humide :

$\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}, \text{H}^2\text{O}$	$\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}, \text{H}^2\text{O}$	$\text{I}^2\text{Cd}, \text{IK}, \text{H}^2\text{O}$
$\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}$		
$\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}, \text{H}^2\text{O}$	$\text{Br}^2\text{Cd}, 2\text{BrK}, \text{aq}$	$\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}, 2\text{H}^2\text{O}$
$\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}, 6\text{H}^2\text{O}$		
$\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$	$\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$	

Par étude du diagramme de fusion des sels anhydres :

$\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}$	$\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}$	$\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}$
$\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$	$\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$	

En solution :

$\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}$		
$2\text{Cl}^2\text{Cd}, 3\text{ClK}$ ou	$\text{Br}^2\text{Cd}, 2\text{BrK}$	$\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}$
$\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK} + \text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}$		

Les sels préparés par voie humide par les anciens chimistes l'ont été un peu au hasard des mélanges choisis; ce mode

de travail n'exclut donc pas l'existence d'autres sels doubles. Seule l'étude systématique des équilibres hétérogènes pouvait permettre de déceler tous les composés susceptibles de cristalliser dans un certain intervalle de température; en choisissant ce dernier suffisamment grand, on pouvait en particulier espérer obtenir à l'état solide tous les composés dont l'existence avait été révélée par les recherches sur les solutions.

Le système chlorure de cadmium — chlorure de potassium — eau a été étudié par Käthe Sudhaus entre 19⁰³ et 54⁰⁵. Je me suis proposé de compléter ce travail entre les températures d'eutexie et 100⁰, puis d'effectuer un travail analogue entre les mêmes limites de température sur les deux systèmes ternaires : bromure de cadmium — bromure de potassium — eau et iodure de cadmium — iodure de potassium — eau, qui n'ont fait l'objet d'aucune étude méthodique antérieure. Les résultats de ces recherches ont été exposés sommairement dans trois notes à l'Académie (1).

Ce travail a été fait à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, au laboratoire de M. Cornec, professeur de Chimie Générale. Je saisis cette occasion pour remercier tout particulièrement M. Cornec de la grande bienveillance et du dévouement qu'il n'a cessé de me témoigner durant ces années. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

Il me reste un excellent souvenir de la franche camaraderie qui règne dans son laboratoire.

Je n'oublie pas que c'est à l'aide matérielle que j'ai reçue comme boursier de Doctorat d'Etat, puis comme boursier de la Caisse Nationale des Sciences, que je dois d'avoir pu effectuer ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

Technique et généralités.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS SATURÉES

Une technique des mesures de solubilité a été mise au point au laboratoire de M. Cornec. Elle est le produit de la collaboration de ceux qui y ont travaillé dans ce domaine. Des indications sommaires ont été données à ce sujet par Cornec et Cottet (2), puis par Chrétien (3). C'est cette technique, parfois perfectionnée et adaptée aux besoins, que j'ai utilisée.

Les ensembles mis en œuvre étaient constitués par pesée des sels simples ou de sels doubles et d'eau, puis agités à température maintenue constante à $\pm 0^{\circ}05$ près (1), jusqu'à ce que deux mesures de densité de la solution, faites à des intervalles de 3 à 10 heures, aient donné des résultats concordants à 0,0003 près. On admettait alors que la saturation était atteinte (2).

En toute rigueur, la constance de la densité n'est pas suffisante pour affirmer la constance de la composition d'une solution. La première peut en effet rester invariable par suite d'une compensation (dissolution d'un sel avec précipitation d'un autre), alors que la composition varie. Ce phénomène ne semble pas s'être présenté au cours de mon travail ; dans les nombreux cas où j'ai analysé deux prélèvements successifs ayant même densité, les compositions ont toujours été identiques.

(1) Aux basses températures la constance réalisée a été moindre ($\pm 0^{\circ}01$ à -20° ; $\pm 0^{\circ}15$ à -30°).

(2) Pour les températures inférieures à 0° , on n'a fait aucune mesure de densité. Pour contrôler la marche de la saturation, on mesurait à des intervalles de plusieurs heures la densité ou l'indice de réfraction de la solution ramenée à 20° .

Les densités des solutions saturées étaient obtenues par prélèvement et pesée d'un volume connu de liquide, au moyen de pipettes à capillaires Cornec-Cottet (2). Le volume de chaque pipette, 1 cm³ environ, était déterminé à différentes températures par dosage avec de l'eau ; une interpolation graphique donnait le volume aux températures intermédiaires. Les valeurs indiquées dans les tableaux de nombres représentent donc la masse spécifique de la solution ; elles sont affectées d'une incertitude qui n'atteint pas $\pm 0,001$ (1).

J'ai déterminé les phases solides soit par la méthode des restes de Schreinemakers, soit par la méthode des ensembles. Les exposés donnés dans le *Traité de Chimie minérale* de Pascal (5) me dispensent de décrire ces méthodes.

La cristallisation des sels doubles à partir des ensembles formés de sels simples et d'eau a souvent provoqué la formation de grumeaux très compacts, dont l'intérieur n'est pas en contact avec la solution. Pour les détruire, les ensembles étaient agités à température élevée jusqu'à dissolution complète ou au moins disparition des grumeaux, puis ramenés à la température d'expérience.

Afin de faciliter l'établissement des équilibres, surtout aux environs des points de transition, j'ai fréquemment chauffé ou refroidi les ensembles avant de les placer au thermostat, de manière à assurer la transformation complète des phases métastables en phases stables. J'ai vérifié par ailleurs que les équilibres étaient atteints aussi bien par dissolution que par cristallisation d'un excès de sel. Néanmoins il a été souvent nécessaire de prolonger l'agitation à température constante durant plusieurs jours.

Les températures constantes ont été réalisées entre 0° et 100° par des bains liquides (eau ou glycérine) chauffés électriquement. Au-dessous de la température ordinaire, ces

(1) Les limites d'erreurs plus étroites (0,0003) indiquées plus haut sont celles qui résultent de prélèvements faits avec un même instrument. Les valeurs absolues des densités ne paraissent connues qu'à $\pm 0,001$ près.

bains étaient refroidis par un courant d'eau glacée ; le dispositif électrique assurait le réchauffement du bain jusqu'à la température voulue. Les mesures à 0° ont été faites au moyen de mélanges glace-eau.

Pour les températures inférieures à 0° j'ai utilisé d'une part les mélanges eutectiques SO^4Ni , $7\text{H}^2\text{O}$ -glace ($-3^{\circ}3$) et Cl^2Ba , $2\text{H}^2\text{O}$ -glace ($-7^{\circ}2$), obtenus par congélation d'une solution ; d'autre part, je me suis servi d'un cryostat à ébullition d'éther sous pression constante, réalisé selon les indications de Simon et de ses collaborateurs (6), et dont l'ingénieux régulateur de pression est dû à Fehér (7).

L'appareil est constitué essentiellement par un récipient à double paroi contenant l'éther en ébullition ; le tube à solubilité est disposé à l'intérieur de ce récipient ; le tout est calorifugé par un vase Dewar (1) et de l'ouate.

En me conformant exactement, pour le montage de l'appareil, au schéma donné par Simon, l'ébullition de l'éther était extrêmement irrégulière, voire même inexistante (2), et la température subissait des variations considérables. Pour régulariser l'ébullition, j'ai pratiqué une très légère entrée d'air dans l'éther, à travers un capillaire analogue à ceux que l'on utilise pour les distillations dans le vide. Pour éviter que ce capillaire ne se bouche par formation de givre (3), j'ai reconnu nécessaire, non seulement de sécher l'air au moyen d'un tube à chlorure de calcium, mais encore de lui faire traverser un petit barboteur contenant de l'éther anhydre ; les vapeurs d'éther semblent dissoudre, en se condensant, la minime quantité de vapeur d'eau qui a échappé à l'action du déshydratant.

L'appareil, chargé avec de l'éther, est utilisable jusque vers -30° . Il fonctionnait à cette température durant dix heures environ sans addition d'éther, ce qui permettait de ne pas interrompre les expériences durant la nuit. L'addition d'éther pouvait se faire en marche ; elle ne provoquait pas de variation sensible de température lorsque l'éther, préalablement refroidi,

(1) L'argenture du vase Dewar laissait libres deux « fenêtres », à travers lesquelles on pouvait observer le contenu du tube à solubilité.

(2) L'évaporation ne se faisait que par la surface.

(3) Provenant de la condensation de l'humidité atmosphérique.

était introduit progressivement. Les variations extrêmes de température étaient environ $\pm 0^{\circ}05$ à 0° ; $\pm 0^{\circ}1$ à -20° ; $\pm 0^{\circ}15$ à -30° .

PURIFICATION DES SELS

Les sels utilisés, excepté l'iodure de cadmium, ont été obtenus par recristallisation de produits commerciaux. Cette purification était poursuivie jusqu'à disparition des impuretés chimiques. Par ailleurs, j'ai vérifié que les solubilités des sels provenant des deux dernières recristallisations étaient pratiquement identiques (différences inférieures à 0 g. 03 de sel pour 100 g. de solution).

La purification du chlorure ou du bromure de cadmium, tous deux très solubles, nécessite un grand nombre de cristallisations, si l'on ne veut pas sacrifier la majeure partie du produit; elle est longue et reste toujours onéreuse. Il eût été probablement préférable de préparer ces sels par synthèse, à partir de cadmium métallique et des halogènes. C'est ce qui a été toujours fait pour l'iodure.

MÉTHODES DE DOSAGES

Pour l'analyse des solutions et des cristaux humides j'ai déterminé, sur une prise d'essai de masse connue, la teneur en eau par l'extrait sec, et la concentration de l'un des ions Cd^{++} ou K^{+} .

¹⁰ *Extraits secs.* — Le prélèvement de la solution à analyser, environ 1 cm³, est transvasé dans un pèse-filtre taré. On évapore à sec au bain-marie, et on porte le résidu à l'étuve durant une nuit. Le pèse-filtre, mis à refroidir dans un dessiccateur garni de chlorure de calcium, est pesé bouché. Des expériences sur des mélanges synthétiques ont montré que la précision obtenue atteint $0,5 \cdot 10^{-3}$.

Dans le cas des iodures il est nécessaire que la température de l'étuve ne dépasse pas 150° , pour éviter la formation d'oxyde de cadmium; de plus il faut remplacer le chlorure

de calcium du dessiccateur par de l'anhydride phosphorique, afin d'éviter que les iodures n'y reprennent de l'eau.

2^o *Dosage de l'ion Cd^{++} .* — Le cadmium a été dosé électrolytiquement en milieu cyanuré, entre cathode en toile de platine et anode tournante en platine. Les résultats obtenus sont toujours légèrement trop faibles pour les chlorure et bromure (0,1 o/o à 0,3 o/o), surtout lorsqu'on opère en absence de potassium ; néanmoins aucune correction n'a été appliquée.

Pour les iodures, les résultats sont beaucoup trop faibles ; on constate l'existence d'un léger dépôt de cadmium métallique sur l'anode, dû sans doute à l'existence d'ions complexes électronégatifs. Cette erreur a été évitée en transformant préalablement les iodures en sulfates, par addition d'un excès d'acide sulfurique concentré et évaporation dans un ballon Kjeldahl jusqu'à apparition de fumées blanches.

3^o *Dosage de l'ion K^{+} .* — Par dosage de l'extrait sec et de l'ion Cd^{++} , la concentration en sel de potassium n'est connue que par différence. Elle est affectée d'une erreur importante lorsque la solution contient peu de potassium à côté de grandes quantités de cadmium. Il était donc indiqué de rechercher un procédé rapide permettant de doser directement l'ion K^{+} , et de déterminer la concentration en sel de cadmium par différence entre l'extrait sec et la teneur en sel de potassium.

L'élimination du cadmium à l'état de sulfure ou de carbonate, et le dosage du potassium par évaporation du filtrat et calcination du résidu eussent été trop longs à réaliser pour être appliqués aux nombreuses analyses qu'il fallait prévoir.

J'ai remarqué alors que le perchlorate de cadmium se dissout facilement dans l'alcool ⁽¹⁾. On peut donc appliquer à la séparation du potassium d'avec le cadmium la même

⁽¹⁾ Je n'ai vu que plus tard que Sérullas avait signalé ce fait dès 1830 (*Ann. Chim. Phys.*, 46 (1830), 305).

méthode que celle qui est utilisée pour séparer le potassium d'avec le sodium, en lavant les perchlorates avec de l'alcool. Ce lavage était fait en deux périodes, séparées par une recristallisation dans l'eau ⁽¹⁾ du perchlorate de potassium impur obtenu au cours du premier traitement.

La méthode est précise lorsque les quantités de cadmium qui accompagnent le potassium ne sont pas trop élevées ; elle donne encore des résultats très acceptables en présence d'excès très importants de cadmium.

Prise d'essai :

g. Cl^2Cd	0,8	0,8	4,8	4,8	4,8
g. ClK	0,5068	0,5068	0,1050	0,0525	0,0263

Trouvé :

g ClK	0,5065	0,5067	0,1060	0,0532	0,0272
----------------	--------	--------	--------	--------	--------

Erreur :

en g.	— 0,0003	— 0,0001	+ 0,0010	+ 0,0007	+ 0,0009
en o/o	— 0,06	— 0,02	+ 0,95	+ 1,3	+ 3,4

Rapport $\frac{\text{Cl}^2\text{Cd}}{\text{ClK}}$:

1,6	1,6	46	92	180
-----	-----	----	----	-----

Les résultats obtenus pour les bromures ont été analogues.

L'application de ce procédé aux iodures donne des valeurs trop élevées ; les précipités recueillis contiennent de l'iodate. J'ai donc préalablement transformé les iodures en chlorures, par action d'eau oxygénée en faible excès en présence d'acide chlorhydrique à l'ébullition, dans un ballon Kjeldahl. Après départ complet de l'iode, la solution est évaporée à sec, afin de détruire l'excès d'eau oxygénée ; on est ainsi ramené au cas précédent.

REMARQUE. — Sauf indication contraire, les concentrations seront exprimées en grammes de sels contenus dans 100 g. de solution ; ceci permet de réunir sur un même diagramme les points représentatifs des solutions et ceux des solides.

(1) Dissolution dans de l'eau acidulée par de l'acide perchlorique et évaporation à sec.

TERMINOLOGIE

1^o *Solutions constantes.* — On nommera, à la suite de van t'Hoff, solution constante la phase liquide d'un système invariant à pression et température constantes. Les solutions constantes d'un système ternaire sont donc saturées de deux solides ; celles d'un système binaire sont saturées d'un seul solide. Au cours de la présente étude ces solutions ont toujours été telles que l'addition d'une petite quantité d'eau à l'ensemble formé par la solution constante et le ou les deux solides à saturation n'entraînait qu'une modification passagère de la phase liquide.

2^o *Solubilité congruente ou non congruente d'un sel double.* — A une température déterminée la solubilité d'un sel double est non congruente ou congruente, suivant que l'addition au sel d'une petite quantité d'eau entraîne ou non la formation d'un autre solide. Le terme « à solubilité congruente » équivaut au terme « recristallisable dans l'eau ».

On nommera droite de congruence, ou plan de congruence, la droite ou le plan qui représente les mélanges du sel double et d'eau. La solubilité d'un sel double sera congruente ou non congruente suivant que la droite ou le plan de congruence coupe ou ne coupe pas la branche d'isotherme correspondant à ce sel double, et relative à la température considérée.

3^o *Désignation des sels doubles.* — Pour faciliter la lecture du mémoire, les sels doubles seront désignés par la suite des nombres de molécules de sel de cadmium, de sel de potassium et d'eau. Ainsi Cl^2Cd , 4ClK sera « le chlorure 1.4.0 », ou simplement « 1.4.0 » lorsqu'aucune ambiguïté ne sera à redouter.

MÉTHODE DES ADDITIONS

Pour la recherche des solutions constantes, je me suis servi plusieurs fois de la méthode des additions, dont Cornec

et Krombach avaient fait usage précédemment (8). On part d'un ensemble formé d'un sel A et d'eau, et on y ajoute, par petites quantités, un sel B, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de B ne fasse plus varier la composition (ou la densité) de la solution. A ce moment celle-ci est saturée de A (on s'en assure en ajoutant A et d'un second sel. La nature de ce dernier reste indéterminée par cette expérience.

RÈGLE D'HYDRATATION

Soit, dans un système ternaire, une solution L en équilibre avec un sel double D et deux sels simples ou doubles A et B, D pouvant résulter de la combinaison de A et de B, soit sans intervention d'eau, soit avec addition ou soustraction d'eau. Sous pression déterminée, la température d'équilibre Θ^0 est également déterminée. Supposons, condition toujours réalisée au cours de la présente étude, que la solution L soit plus riche en eau que chacun des sels A, D, B; l'équilibre correspond alors à un point de transition et non à un point d'eutexie.

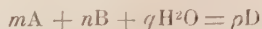
Si l'on peut écrire :



m, n, p, q étant des nombres positifs, on dira que l'hydratation de D est inférieure à l'hydratation globale de A et de B; dans ce cas Θ^0 est limite inférieure du domaine d'existence de D.

Réciproquement, si Θ^1 est limite inférieure, l'hydratation de D est inférieure ou égale à l'hydratation globale de A et de B.

Inversement, si l'on peut écrire :



l'hydratation de D est dite supérieure à l'hydratation globale de A et de B; Θ^0 est limite supérieure de domaine d'existence de D (¹).

(¹) Il y a exception lorsque le prolongement de l'une des droites AD ou BD traverse le domaine d'existence de D; celui-ci s'étend alors de part et d'autre de Θ^0 . Ce cas ne se rencontre pas dans mon travail.

Réciproquement, si Θ^0 est limite supérieure, l'hydratation de D est supérieure ou égale à l'hydratation globale de A et de B.

Les énoncés précédents découlent des études de Roozeboom (9) et de Schreinemakers (10). Bancroft (11) et Findlay (12) ont donné des règles analogues, sans toutefois préciser exactement les conditions dans lesquelles elles s'appliquent.

Cette même règle peut s'énoncer sous une forme légèrement différente :

Soit à une température quelconque t^0 une branche d'isotherme relative à un sel double D, comprise entre les branches correspondant à deux sels simples ou doubles A et B ⁽¹⁾. Si l'hydratation de D est supérieure à l'hydratation globale de A et de B, la température de transition Θ^0 entre A, D, B et la solution L doit être, elle aussi, supérieure à t^0 , que cet équilibre soit stable ou non. Les solutions constantes A-D et D-B se confondant à Θ^0 , il s'ensuit que leurs compositions doivent se rapprocher par *élévation* de température de t^0 vers Θ^0 .

Inversement, si l'hydratation de D est inférieure à l'hydratation globale de A et de B, les compositions des solutions constantes A-D et D-B se rapprocheront par *abaissement* de température de t^0 vers Θ^0 .

C'est cette règle modifiée que j'ai fréquemment utilisée au cours du présent travail, pour me guider dans la recherche des solutions constantes à des températures non encore étudiées. On remarquera qu'elle peut se trouver en défaut lorsque les températures t^0 et Θ^0 sont éloignées, car lorsque la température varie de t^0 à Θ^0 les compositions des solutions constantes peuvent s'écarter d'abord pour ne se rapprocher qu'ensuite.

(1) La règle est encore valable lorsque la branche de D est entourée de deux branches relatives à un même sel A.

DEUXIÈME PARTIE

Le système ternaire : eau, chlorure de cadmium, chlorure de potassium.

L'étude d'un système ternaire formé par deux sels et l'eau implique la connaissance des systèmes formés par l'eau et chacun des deux sels simples. Dans le cas présent, la solubilité dans l'eau des sels simples et de certains sels doubles avait fait l'objet de travaux antérieurs. Ces résultats, complétés et rectifiés, seront exposés avant d'aborder l'étude du système ternaire, pour en simplifier la description.

L'étude du système ternaire a été conduite d'une part en déterminant un certain nombre d'isothermes ou de parties d'isothermes, à des températures choisies soit par raison de commodité, soit sur la base des résultats acquis précédemment; d'autre part, ces isothermes ont été reliées entre elles en suivant la variation des solutions constantes en fonction de la température.

L'exposé sera conforme à ce mode de travail; il sera complété par des représentations d'ensemble, permettant de coordonner les résultats et de conclure.

LE SYSTÈME : EAU, CHLORURE DE CADMIUM

Dietz (13) a publié une étude très complète sur les hydrates de chlorure de cadmium et leur solubilité dans l'eau. Il conclut à l'existence de combinaisons à 4, 2 $1/2$ et 1 molécule d'eau.

Mes mesures de solubilité (fig. 1) sont en très bon accord avec celles de Dietz. J'ai déterminé en plus la température de l'eutectique $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ -glace ($-10^{\circ}2$) et la concentration de la solution correspondante (point C). De même la température de transition entre les hydrates à une et à $2\frac{1}{2}$ molécules d'eau a été déterminée directement par ana-

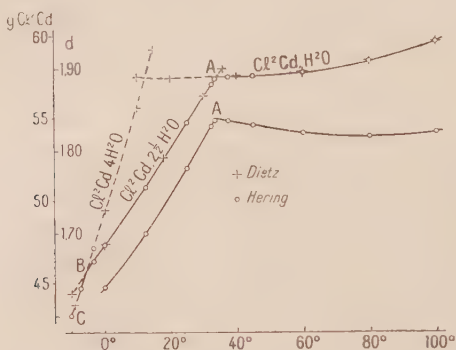


Fig. 1. — Le système : eau, chlorure de cadmium.

lyse thermique. Pour obtenir des résultats valables, il est indispensable d'avoir en présence des quantités importantes de l'un et l'autre hydrate : au mélange de monohydrate et de solution soumis à un refroidissement lent on ajoute, lorsque sa température est supérieure de 3° ou 4° à celle du point de transition présumé, une quantité notable de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. La température s'abaisse néanmoins à $1/2^{\circ}$ au-dessous du point de transition ; puis remonte et se fixe à $33^{\circ}8$, donnant un bon palier, en accord avec la température déterminée par l'intersection des courbes de solubilité (Point A).

Des essais faits pour déterminer directement la température de transition entre les hydrates à $2\frac{1}{2}$ et à 4 molécules d'eau n'ont pas abouti, malgré toutes les précautions employées (refroidissement très lent, amorçages très fréquents).

Par contre, la lenteur avec laquelle se fait la transformation, a permis de faire une mesure de solubilité du tétrahydrate au-dessus de son point de transition ; l'intersection des courbes de solubilité se trouve ainsi bien déterminée ; la température de transition est $-5^{\circ}6 \pm 0^{\circ}1$ (Point B).

Je me suis assuré que les compositions des hydrates indiquées par Dietz étaient bien exactes. La vérification a été facile pour Cl^2Cd , $2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$, malgré l'efflorescence de ce sel, car on obtient aisément des cristaux de dimensions notables par évaporation d'une solution à la température ordinaire. Les plus transparents sont séchés très soigneusement au moyen de papier Joseph, pesés et déshydratés à l'étuve. Les teneurs en eau trouvées ont été 19,73 o/o, 19,76 o/o, 19,79 o/o (calculé pour Cl^2Cd , $2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$: 19,72 o/o).

Dietz avait affirmé l'existence du monohydrate d'après plusieurs analyses de sel retiré de solutions à 38° ou 40° . Dans les conditions présentes (cristaux en aiguilles, séparation de cristaux à des températures nettement supérieures à la température ordinaire, et au-dessus d'un point de transition), la méthode utilisée peut entraîner de sérieuses méprises ; on en trouvera un exemple plus loin.

Les résultats de Dietz pour le chlorure sont confirmés par les mesures de Lescœur (14), qui a déterminé à 20° et à 60° les tensions d'efflorescence de chlorures de cadmium à différentes teneurs en eau. Aux deux températures étudiées, il se produit de brusques chutes de tension lorsque l'hydratation s'abaisse au-dessous de celle qui correspond au monohydrate.

J'ai vérifié l'existence de ce corps par déshydratation de Cl^2Cd , $2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ dans un courant d'air humide, à température régulièrement croissante, en utilisant l'installation existant au laboratoire (1). Le sel perd de l'eau ; puis on

(1) E. CORNEC, J. SCHREIBER, L. SELVA. *Bull. Soc. chim.*, 51 (1932), 45. J. SCHREIBER. *Thèse de l'Université de Strasbourg* (1933); *Ann. Chim.*, 1 (1934), 91-94. L. SELVA. *Thèse de l'Université de Strasbourg* (1935), 9-10.

observe un très bon palier de poids ; la perte d'eau reprend ensuite et conduit à l'anhydre. La position du palier correspond à Cl^2Cd , 1,01 H^2O .

La vérification de la composition de Cl^2Cd , $4\text{H}^2\text{O}$ a été faite par la méthode des restes ⁽¹⁾, en opérant sur des ensembles contenant du sulfate de cadmium ; elle eût été impossible dans le système $\text{Cl}^2\text{Cd} - \text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$, en raison de l'étroitesse du domaine de Cl^2Cd , $4\text{H}^2\text{O}$. Les résultats obtenus en travaillant à -10° s'accordent très bien avec la formule indiquée.

Ces mesures exigeaient donc la connaissance des concentrations en SO^{4-} . Contrairement à ce que l'on pouvait penser d'après la lecture des traités d'analyse, le dosage gravimétrique de l'ion SO^{4-} donne des résultats beaucoup trop élevés en présence de grandes quantités de cadmium.

L'élimination du cadmium à l'état de carbonate provoque des entraînements de sulfate, même après redissolution et reprécipitation. Mais d'excellents résultats ont été obtenus par électrolyse entre une cathode de mercure et une anode tournante de platine iridié. Il se forme de l'amalgame de cadmium et du chlore ; le liquide restant est entièrement privé de cadmium ; l'anode n'est pas attaquée. 0 g. 8888 de SO^4Cd , additionnés de 2 g. 5 de chlorure, ont donné un précipité de sulfate correspondant à 0 g. 8881 SO^4Cd .

LE SYSTÈME : EAU, CHLORURE DE POTASSIUM

Le chlorure de potassium cristallise toujours à l'état anhydre. Sa solubilité dans l'eau a été étudiée avec grand soin par plusieurs auteurs, dont Berkeley (15), Flöttman (16) et Cornec et Krombach (17). Les valeurs figurant dans le tableau numérique, déterminées en 1926 (Hering ; 4) sont en

(1) J'ai remarqué à cette occasion que l'addition d'un germe de Br^2Cd , $4\text{H}^2\text{O}$ provoque la cristallisation de Cl^2Cd , $4\text{H}^2\text{O}$; ces deux sels sont donc isomorphes.

parfait accord avec celles des auteurs cités. Pour l'eutectique j'ai adopté la température $-10^{\circ}65$ (Redlich et Löf-
fler; 18) et la concentration 19,6 (Ponsot; 19) (Cornec et
Krombach; 17).

CHLORURES DOUBLES DE CADMIUM ET DE POTASSIUM

D'après les renseignements bibliographiques, l'existence de deux chlorures doubles de cadmium et de potassium Cl^2Cd , ClK , H^2O et Cl^2Cd , 4ClK paraît bien établie. K. v. Hauer (20), qui semble les avoir signalés d'abord, attribue au premier la formule Cl^2Cd , ClK , $1/2\text{H}^2\text{O}$ et constate qu'il est recristallisable dans l'eau. Rimbach (21) indique ensuite que ce sel renferme une molécule d'eau. Le deuxième ne prend naissance, par évaporation à la température ordinaire, que dans les solutions contenant un fort excès de chlorure de potassium; sa solubilité est donc non congruente.

D'autres sels doubles ont été signalés, mais les renseignements que l'on trouve à leur sujet sont contradictoires. Croft (22) dit avoir obtenu Cl^2Cd , 2ClK anhydre et monohydraté par évaporation des solutions contenant les sels simples dans ce même rapport, mais n'en donne pas d'analyse. Le même monohydrate aurait également été préparé par von Hauer, à en croire Werner (23); mais la référence bibliographique donnée par cet auteur est erronée, et je n'ai pu découvrir la source. K. Sudhaus (24) n'a pas retrouvé ces sels. Lipscomb et Hulett (25) auraient fait entrer un hexahydrate correspondant dans la construction d'une pile réversible.

K. Sudhaus (24) a étudié le système ternaire $\text{Cl}^2\text{Cd}-\text{ClK}-\text{H}^2\text{O}$ aux températures de $19^{\circ}3$, $29^{\circ}7$, $40^{\circ}1$ et $54^{\circ}5$; elle n'a reconnu que 1.1.1 et 1.4.0, tout en ayant recherché particulièrement des composés du type 1.2. J'avais l'intention de compléter cette étude, en l'étendant à des températures

supérieures et inférieures ; mais le désaccord entre les résultats obtenus et ceux de K. Sudhaus m'a obligé à reprendre entièrement la question. Je rejeterai la comparaison entre les travaux de K. Sudhaus et les miens à la fin de cette partie.

LE SYSTÈME : $\text{H}^2\text{O}-\text{Cl}^2\text{Cd}$, ClK

La solubilité de Cl^2Cd , ClK, H^2O (1.1.1) dans l'eau a été étudiée par Rimbach (21 ; 5 mesures entre $2^{\circ}6$ et $101^{\circ}5$) et par K. Sudhaus (24 ; 4 mesures entre $19^{\circ}3$ et $54^{\circ}5$). D'après les deux auteurs, la solubilité est toujours congruente, et le monohydrate subsiste dans tout l'intervalle de température étudié.

J'ai repris ces mesures, en les étendant à l'intervalle compris entre l'eutectique binaire ($-4^{\circ}1$; L) et 100° . L'analyse des solutions a montré, en accord avec les auteurs cités, que le sel double est toujours recristallisable dans l'eau.

Cependant les courbes de solubilité et de densité des solutions saturées présentent des brisures peu accentuées entre $36^{\circ}2$ et $36^{\circ}6$. Il y a donc un changement de phase au voisinage de ces températures. Ce phénomène est confirmé par l'analyse thermique ; mais en raison de la petitesse de l'effet thermique et de la lenteur des réactions, on peut dire seulement que la température de l'équilibre est supérieure à $36^{\circ}4$. On adoptera pour la température de transition la valeur : $36^{\circ}6 \pm 0^{\circ}2$ (Point K).

Ce point de transition est abaissé jusqu'à $28^{\circ}8$ par addition de chlorure de cadmium, et jusqu'à $12^{\circ}4$ par addition de chlorure de potassium ; il y a donc transition, non entre deux formes du monohydrate, mais entre le monohydrate et un hydrate inférieur.

La composition du solide stable au-dessus de $36^{\circ}6$ a été déterminée par la méthode des restes, appliquée à des systèmes contenant, outre le sel double, du chlorure de cadmium ou du chlorure de potassium. Les droites solution-reste

convergent au point $\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}$. C'est donc, contrairement à ce que pensaient Rimbach et K. Sudhaus, le sel double anhydre qui est stable en présence de ces solutions au-dessus de 36°6 (1).

Il m'a paru utile de vérifier également l'existence du monohydrate. En effet, Rimbach en a établi la formule par analyse de cristaux. Or j'avais observé que des cristaux de dimensions suffisantes pour être séchés individuellement (2) contenaient de nombreuses inclusions d'eau-mère. On pouvait donc se demander s'il n'en avait pas été de même pour les cristaux analysés par Rimbach. Il n'en est rien : les résultats obtenus par la méthode des restes et ceux donnés par déshydratation du sel double humide à 20° dans un courant d'air saturé d'eau à 16°5, confirment l'existence du monohydrate.

LE SYSTÈME : $\text{H}^2\text{O}-\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$.

Rimbach (21) a fait des mesures de solubilité de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$ (1.4.0) dans l'eau à 4°, 23°6, 50°2, 108°8 et 109°. Il conclut que le sel double est décomposé par l'eau avec formation de 1.1.1 dans tout l'intervalle de température étudié, et que la solubilité du sel double se rapproche de la congruence à mesure que la température s'élève, sans l'atteindre à 109°.

J'ai repris la question. Les concentrations des solutions obtenues en dissolvant 1.4.0 dans l'eau jusqu'à saturation par rapport à ce sel sont représentées par la figure 2. On y a porté en abscisses les températures, en ordonnées les concentrations moléculaires en chlorure de potassium et en

(1) Le sel double 1. 1. 0 a été couramment utilisé au cours de la présente étude. Il était préparé par évaporation, à l'ébullition, d'une solution renfermant les deux sels simples dans le rapport équimoléculaire ; après refroidissement le sel double était essoré, séché et déshydraté à l'air, puis à l'étuve à 100°-140°.

(2) Ce sel est très efflorescent ; on ne peut donc obtenir un produit sec mais non effleuré en séchant à l'air du sel obtenu par cristallisation troublée.

chlorure de cadmium, calculées pour un ensemble de 100 molécules ($\text{mol. Cl}^2\text{Cd} + \text{mol. ClK} + \text{mol. H}^2\text{O} = 100$). L'échelle des concentrations en chlorure de cadmium a été choisie quatre fois plus grande que celle des concentrations en chlorure de potassium ; de cette manière la solubilité du sel double se trouve représentée par une courbe unique lorsqu'elle est congruente.

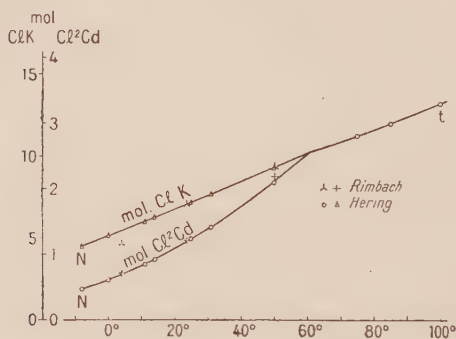


Fig. 2. — Le système : Eau- Cl^2Cd , 4ClK.

On voit que ces courbes se rencontrent à 60°5 environ ; la solubilité du sel double, non congruente au-dessous de cette température, l'est au contraire au-dessus, et le rapport moléculaire $\frac{\text{ClK}}{\text{Cl}^2\text{Cd}}$ dans les solutions est égal à 4 exactement ⁽¹⁾.

On trouvera sur le même diagramme les valeurs obtenues par Rimbach ; elles ne concordent que grossièrement avec les miennes. En particulier les rapports $\frac{\text{ClK}}{\text{Cl}^2\text{Cd}}$ qu'indique cet auteur pour les solutions à 108°8 et 109° sont respectivement 4,08 et 4,13 au lieu de 4,00. On peut penser qu'en mul-

⁽¹⁾ Pour préparer le sel double, on a avantage à opérer dans le domaine de congruence. On évapore une solution contenant les sels simples dans le rapport correspondant ; on filtre et évapore l'eau d'imbibition à température supérieure à 60°5.

tipliant quelque peu ses mesures, Rimbach aurait pu reconnaître que le sel double devient recristallisable dans l'eau aux températures élevées.

ISOTHERME DE 0°

L'isotherme de 0° est représentée par la figure 3. On y a porté en abscisses les concentrations en chlorure de potassium, exprimées en grammes pour 100 g. de solution ; en

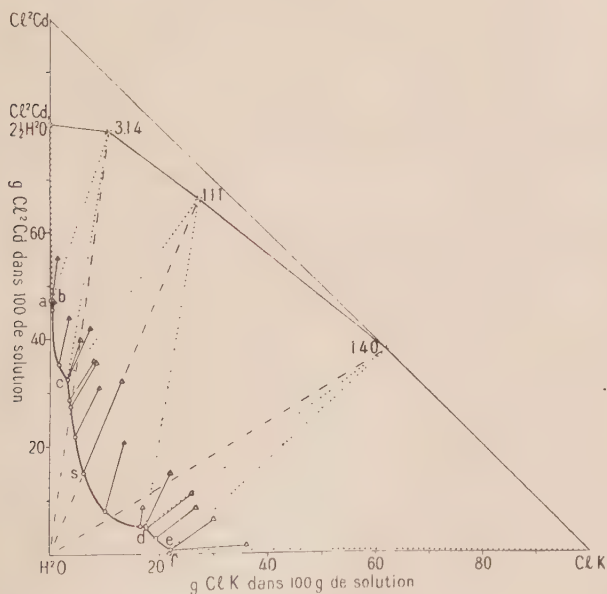


Fig. 3. — Isotherme de 0° .

ordonnées les concentrations en chlorure de cadmium ; les points représentatifs de tous les mélanges ternaires sont donc compris à l'intérieur d'un triangle rectangle isocèle ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ P. Pascal donne, dans son *Traité de Chimie Minérale* (Masson et Cie) un exposé très complet de ce mode de représentation (1, pp. 23 à 24).

L'isotherme est formée de cinq branches. Deux d'entre elles, contiguës aux côtés du triangle de référence, sont relatives aux sels simples : Cl^2Cd , $2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ (*ab*) et ClK (*ef*); elles sont extrêmement courtes; les teneurs en chlorure de potassium et en chlorure de cadmium dans les solutions *b* et *e* qui les limitent, ne sont respectivement que de 0 g. 19 ClK et de 0 g. 62 Cl^2Cd dans 100 g. de solution.

Aux trois autres branches correspondent des sels doubles. Les ensembles montrent que deux d'entre elles, représentant les solutions les plus pauvres en chlorure de cadmium, doivent être attribuées aux sels doubles anciennement connus : Cl^2Cd , ClK , H^2O (1. 1. 1; *csd*) et Cl^2Cd , 4ClK (1. 4. 0; *de*).

La dernière branche (*bc*) est relative à un sel double nouveau. Les ensembles figurés sur l'isotherme permettent simplement de présumer que le composé contient trois molécules de chlorure de cadmium pour une molécule de chlorure de potassium; la formule complète du sel double a été déterminée par application de la méthode des restes à 25° et $-7^\circ 8$; elle est $3\text{Cl}^2\text{Cd}$, ClK , $4\text{H}^2\text{O}$ (3. 1. 4). L'élément de la formule le plus difficile à connaître a été le degré d'hydratation. Les droites solutions-restes (3 déterminations) ont donné par intersection avec la droite de congruence les valeurs de $3\frac{1}{2}$, 4 et $4\text{H}^2\text{O}$. Le diagramme montre que 3. 1. 4 est décomposé par l'eau avec formation de 1. 1. 1; en effet, la droite de congruence ne coupe pas la branche du sel double.

Certaines solutions constantes ont été obtenues au moyen de deux ensembles (*c* et *e*); les autres solutions constantes (*b*, *d*) ne l'ont été qu'à partir d'un seul, mais les ensembles environnants ne laissent aucun doute sur leur nature. De plus, l'examen microscopique des solides en équilibre avec les solutions *b* et *e* montre dans chacun l'existence de deux phases distinctes; dans chaque cas l'une d'elles a l'aspect du sel simple (Cl^2Cd , $2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ ou ClK). Par le même procédé on reconnaît l'existence de deux solides différents en équilibre avec la solution *d*. Je n'ai pu distinguer par leur seul

aspect les deux sels doubles en équilibre avec la solution *c* (3.1.4 et 1.1.1).

Le diagramme montre que la solubilité de chacun des sels simples est augmentée par addition de l'autre, mais les solubilités des sels ajoutés sont très faibles : respectivement 0 g. 2 ClK ou 1 g. 2 Cl^2Cd dans 100 g. des solutions *d* ou *f*.

Lorsqu'on mélange les deux solutions *a* et *f*, il se produit des précipitations de sels doubles. Les ensembles ainsi réalisés sont représentés par la droite *af*; cette droite se trouve presque entièrement dans le domaine des mélanges hétérogènes. Suivant les proportions du mélange, et sauf pour les mélanges extrêmement riches en l'une ou l'autre des solutions *a* ou *f*, on aura précipitation, soit d'un seul sel double, soit d'un mélange de deux sels doubles voisins. Le diagramme permet de calculer les proportions de solutions à employer pour n'avoir formation que d'un seul solide; on a ainsi le moyen d'obtenir chacun des trois sels doubles.

Toutefois ce procédé d'apparence simple présente, outre son rendement médiocre, l'inconvénient de donner des cristaux très fins (¹). Comme ces cristaux retiennent beaucoup d'eau-mère à l'essorage, 3.1.4 et 1.4.0 préparés par ce moyen contiendront toujours des excès assez importants de chlorure de cadmium ou de chlorure de potassium; 1.1.1 ne pourra être obtenu pur que si l'on mélange les solutions *a* et *f* dans des proportions contenant les sels simples en quantités équimoléculaires.

ISOTHERME DE 100°

L'isotherme de 100° (fig. 4) comprend cinq branches, comme celle de 0°. Les branches *cd*, *de* et *ef* représentent des solutions saturées respectivement de 1.1.0, 1.4.0, ClK. Ces solides étant anhydres en présence de solutions à des tem-

(¹) Tout au moins lorsqu'on mélange brusquement les deux solutions.

pératures inférieures à 100° , le sont nécessairement à 100° , et la précision de la méthode des ensembles était donc largement suffisante pour les caractériser. Les solutions constantes d et e qui séparent ces branches ont été obtenues chacune à partir d'un ensemble seulement; mais les droites solutions-ensembles environnantes montrent qu'elles sont saturées de deux solides.

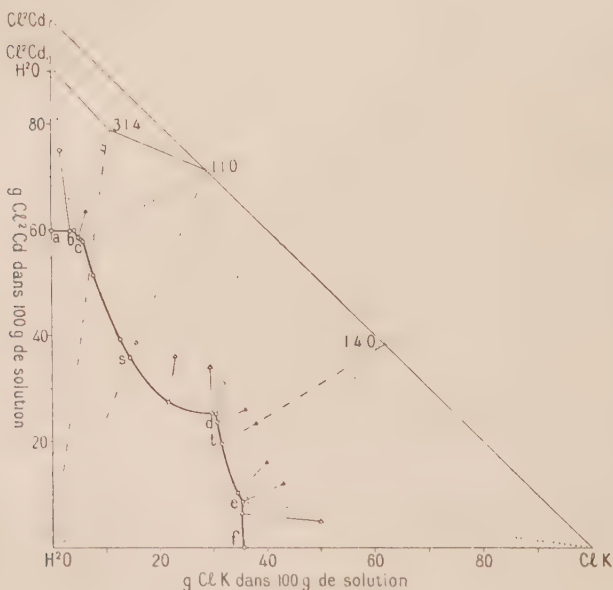


Fig. 4. — Isotherme de 100° .

La solution b a été obtenue par la méthode des additions (v. p. 10), en partant d'un mélange d'eau et de chlorure de cadmium en excès, et en y introduisant du chlorure de potassium jusqu'à constance de densité. La solution b est donc saturée de chlorure de cadmium et d'un autre solide qui n'est pas déterminé par cette seule expérience. De même on peut affirmer que la solution constante c est saturée de 1.1.0, comme ayant été obtenue par addition de chlorure de

cadmium anhydre dans un mélange de 1.1.0 en excès et d'eau, jusqu'à constance de densité.

Les points *b* et *c* sont réunis par une seule branche ; un ensemble indique comme phase solide un composé du type 3.1.*n*, dont le degré d'hydratation reste à déterminer. Le sel double 3.1.4, rencontré à 0°, existerait-il encore à 100° ? L'analyse thermique de mélanges de sels simples dans le rapport moléculaire 3.1 et d'eau faite depuis des températures supérieures à 100° jusqu'au-dessous de 0°, n'a montré aucune anomalie qui puisse indiquer une variation dans l'hydratation du sel double. On est donc en droit de penser que ce composé subsiste à 100°. Dans ce cas la règle d'hydratation fait prévoir que le domaine de 3.1.4 doit s'étendre vers les basses températures, puisque l'on peut écrire :



On verra par la suite qu'il en est bien ainsi. Si au contraire 3.1.*n* était anhydre, son domaine devrait se rétrécir par abaissement de température.

La figure 4 montre que la solubilité de chacun des sels simples est fortement augmentée par addition de l'autre. Mais contrairement à ce qui avait lieu à 0°, la solubilité de l'un dans la solution saturée de l'autre est assez importante : 6 g. 3 de chlorure de potassium dans 100 g. de solution saturée de chlorure de cadmium, et 25 g. 6 de chlorure de cadmium anhydre (ou 28 g. 4 de monohydrate) dans 100 g. de solution saturée de chlorure de potassium. Contrairement encore à ce qui se passe à 0°, le mélange des solutions saturées des sels simples ne donne lieu à aucune précipitation (la droite *af* se trouve entièrement dans le domaine des solutions).

SOLUTIONS CONSTANTES 1.4.0 — ClK

Comme il existe des solutions saturées de 1.4.0 et de ClK à 0° et à 100°, on peut s'attendre à ce qu'il en existe à toutes les températures intermédiaires.

Des solutions appartenant à cette série ont été préparées à 25° , 50° et 75° ; les ensembles correspondants se placent bien dans l'angle des droites joignant le point « solution » aux points représentant les deux solides. Les courbes polythermes obtenues en portant en abscisses les températures, en ordonnées les concentrations de ces solutions en chlorure de cadmium, en chlorure de potassium, ou le rapport du chlorure de cadmium à la somme des sels dissous (fig. 5), ou encore les densités des solutions, sont parfaitement régulières.

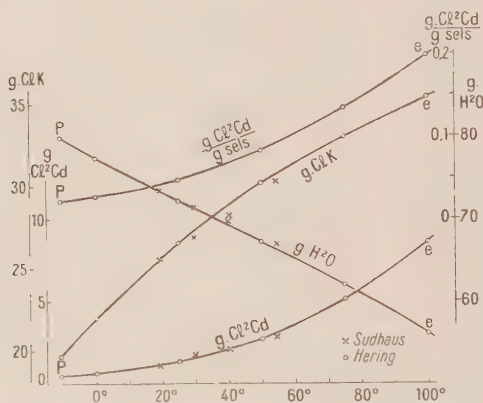


Fig. 5. — Solutions constantes 1.4.0 — ClK.

L'analyse thermique de mélanges de 1.4.0, de ClK et d'eau en proportions convenables n'a présenté aucune anomalie entre des températures supérieures à 100° et la congélation complète ($-10^{\circ}7$). La solution correspondant à l'eutectique ternaire a été analysée; les valeurs trouvées se placent bien sur le prolongement des courbes polythermes (points P). Enfin un « reste » séparé à $-6^{\circ}2$, confirme l'existence de 1.4.0 à basse température; la solution correspondante était très voisine de la solution constante 1.4.0 — ClK, ce qui exclut l'intervention d'un solide intermédiaire entre 1.1.1 et 1.4.0.

K. Sudhaus (24) a déterminé ces mêmes solutions aux températures de $19^{\circ}3$, $29^{\circ}7$, $40^{\circ}1$ et $54^{\circ}5$. Les teneurs en chlorure de cadmium indiquées par elle, concordent assez bien avec celles que j'ai déterminées. les teneurs en chlorure de potassium au contraire sont nettement plus faibles que les miennes aux températures élevées.

SOLUTIONS CONSTANTES 1.1.n — 1.4.0

Les solutions constantes 1.1.0 — 1.4.0 ont été suivies depuis 100° vers les températures plus basses ; les solutions 1.1.1 — 1.4.0 l'ont été de 0° vers les températures plus élevées. L'expérience a montré que ces deux séries se rejoignent aux environs de $12^{\circ}5$; on a une solution en équilibre simultanément avec 1.1.1, 1.1.0 et 1.4.0.

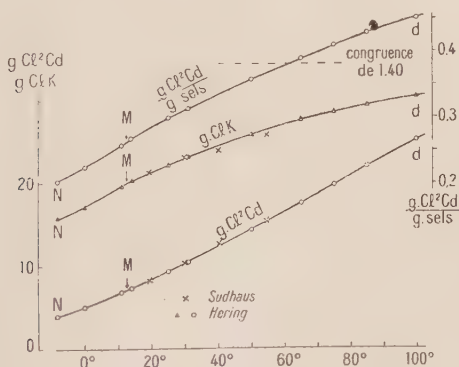


Fig. 6. — Solutions constantes 1.1.n — 1.4.0.

L'intersection correspondante est nette sur la courbe donnant, en fonction de la température, les concentrations des solutions en chlorure de potassium (fig. 6); elle est peu visible sur les autres courbes (points M). Cette température de transition a été mieux déterminée par analyse thermique ; on a observé au refroidissement un bon palier à $12^{\circ}4$; cette température paraît connue à $\pm 0^{\circ}1$ près.

La série des solutions saturées de 1.1.1 et de 1.4.0 se prolonge vers les basses températures jusqu'à -8°I , où une solution est en équilibre avec 1.1.1, 1.4.0 et de la glace. En raison de la solubilité non congruente de 1.4.0, ce point n'est pas un point d'eutexie, mais un point de transition en présence de glace ; il correspond à la réaction :



Pour la même raison, la dissolution de 1.4.0 jusqu'à saturation fournit, aux températures inférieures à $60^{\circ}5$, les solutions constantes 1.1.*n* — 1.4.0. La température-limite au-dessus de laquelle le sel double est recristallisable dans l'eau, est donnée par intersection de la droite de congruence de 1.4.0 (rapport pondéral $\frac{\text{Cl}^2\text{Cd}}{\text{Cl}^2\text{Cd},4\text{ClK}} = 0,3807$) avec la courbe représentant les rapports $\frac{\text{Cl}^2\text{Cd}}{\text{Cl}^2\text{Cd} + \text{ClK}}$ dans les solutions constantes 1.1.*n* — 1.4.0.

Des restes confirment l'existence de 1.1.1 ou de 1.1.0 respectivement à $-5^{\circ}7$ et à 25° , en équilibre avec des solutions voisines des solutions constantes 1.1.1 — 1.4.0 ou 1.1.0 — 1.4.0.

. Les valeurs obtenues par K. Sudhaus (24) ont été portées sur le diagramme (fig. 6) ; elles concordent bien avec mes mesures à $19^{\circ}3$ et à $29^{\circ}7$, moins bien à 40°I et à $54^{\circ}5$.

SOLUTIONS CONSTANTES 3.1.4 — 1.1.*n*

On a vu plus haut (p. 18) que le point de transition entre 1.1.1 et 1.1.0 est abaissé par addition de chlorure de cadmium jusqu'à $28^{\circ}8$. Cette température a été déterminée par analyse thermique, et paraît connue à $\pm 0^{\circ}\text{I}$ près.

(1) Cette réaction, et celles que l'on rencontrera par la suite, ont été écrites sans y faire figurer de coefficients. Elles montrent donc simplement les relations qualitatives entre les différentes phases qui interviennent dans les équilibres.

D'autre part on se souvient qu'il y a coexistence de 1.1.1 et de 3.1.4 à 0° , de 1.1.0 et de 3.1.4 à 100° . On peut donc s'attendre à ce que la température de $28^\circ 8$ corresponde à l'équilibre entre 1.1.1, 1.1.0, 3.1.4 et une solution.

J'ai vérifié qu'il existe des solutions saturées de 3.1.4 et de 1.1.1 ou de 1.1.0 dans tout l'intervalle de température compris entre 0° et 100° ; les courbes correspondantes se coupent au voisinage de $28^\circ 8$. L'intersection est peu marquée sur les courbes donnant, en fonction de la température, les densités des solutions (non représentée) ou

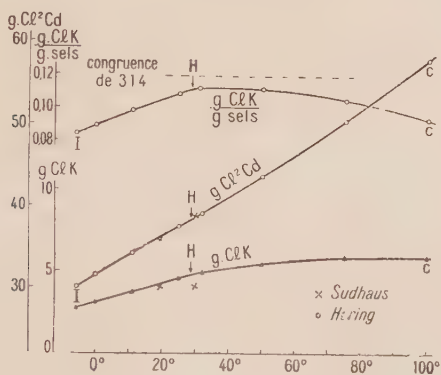


Fig. 7. — Solutions constantes 3.1.4 — 1.1.1.

leur concentration en chlorure de cadmium; elle l'est davantage lorsqu'on porte les concentrations en chlorure de potassium, ou le rapport du chlorure de potassium à la somme des sels dissous (fig. 7, H).

On voit que cette dernière courbe ne coupe jamais la droite de congruence de 3.1.4. Ce sel double étant décomposable par l'eau à 0° (v. p. 22), le même phénomène a lieu dans tout l'intervalle de température étudié, avec formation de 1.1.1 ou de 1.1.0, suivant que la température est inférieure ou supérieure à $28^\circ 8$. La figure montre encore qu'entre $28^\circ 8$ et 45° environ, la solubilité de 3.1.4 se rapproche beaucoup de la congruence.

Les mélanges de 3.1.4, de 1.1.1 et d'eau se congèlent entièrement à $-5^{\circ}8$. La solubilité de 3.1.4 étant non congruente, cette température correspond à un point de transition en présence de glace; on a la réaction :



Les points correspondants à cette solution se placent bien sur le prolongement des courbes représentant les solutions constantes 3.1.4 — 1.1.1 (points P).

Plusieurs déterminations faites par la méthode des restes aux environs immédiats de cette série de solutions constantes indiquent : 1.1.1 à $-3^{\circ}7$ et à 25° ; 1.1.0 à 50° ; 3.1.4 à 25° ; ils ne laissent pas de place pour un solide compris entre 3.1.4 et 1.1.1 ou 1.1.0.

SOLUTIONS CONSTANTES $\text{Cl}^2\text{Cd}, n\text{H}^2\text{O} - 3.1.4$

Dans les solutions saturées de 3.1.4 et de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ ou de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$, la concentration en chlorure de potassium est pratiquement constante et toujours très faible (0,2 o/o environ). La courbe des concentrations en chlorure de cadmium diffère très peu de celle du chlorure de cadmium seul (fig. 8). Au-dessus du point de transition entre $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{H}^2\text{O}$ (E), la teneur en chlorure de potassium augmente d'abord lentement, rapidement ensuite, et la courbe des teneurs en chlorure de cadmium s'écarte progressivement de la courbe de solubilité de ce sel dans l'eau.

Les températures correspondant à des équilibres invariants sous pression atmosphérique ont été déterminées par intersections de polythermes (points E et F), ou par analyse thermique (points E et G); l'analyse thermique n'a donné aucun résultat dans le cas du point F (1).

(1) Il en a été de même pour la température de transition binaire correspondante (v. p. 17).

Voici les températures obtenues, et les abaisséments des points de transition binaires par addition de chlorure de potassium :

Point E . . .	$33^{\circ}7 \pm 0^{\circ}1$	Abaissément : environ $0^{\circ}1$
Point F . . .	$- 5^{\circ}7 \pm 0^{\circ}1$	Abaissément : environ $0^{\circ}1$ (?)
Point G . . .	$- 10^{\circ}3 \pm 0^{\circ}1$	Abaissément : environ $0^{\circ}1$

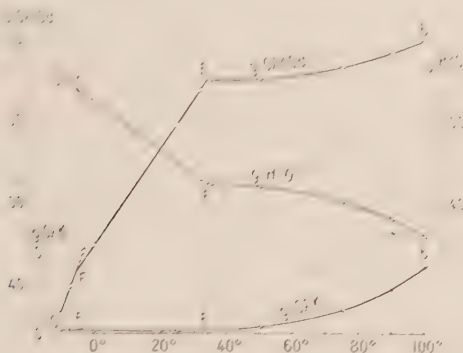


Fig. 8. — Solutions constantes $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O} - 3.1.4$.

La congélation complète de tous les mélanges de chlorure de cadmium, de 3.1.4 et d'eau se fait selon la réaction :



On a donc affaire à un eutectique ternaire (point G).

SOLUTIONS CONSTANTES NON ÉTUDIÉES

En dehors des séries de solutions constantes qui viennent d'être étudiées, il en existe d'autres, saturées de glace et de l'un des sels suivants : $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$; 3.1.4 ; 1.1.1 ; 1.4.0 ; ClK. Aucune détermination n'a été faite sur ces solutions, les prélèvements en présence de glace étant très délicats ; le travail, certainement long, aurait seulement permis de préciser la forme des courbes, sans apporter rien de nouveau du point de vue des phases solides.

Par ailleurs je n'ai pas réussi à obtenir des solutions

saturées à la fois de 1.1.0 et de 1.1.1. En effet, d'une part l'angle formé par les droites « solution — 1.1.0 » et « solution — 1.1.1 » reste toujours inférieur à 20° , rendant inapplicable la méthode thermostatique; d'autre part un essai fait pour prélever une pareille solution au cours d'une analyse thermique a échoué par suite de la lenteur de la réaction et de la petitesse de l'effet thermique, qui avaient déjà rendu la détermination de la température de transition binaire très difficile (cf. p. 18).

REPRÉSENTATIONS D'ENSEMBLE

1° *Perspective*. — L'ensemble des équilibres précédemment décrits peut être représenté dans l'espace, en portant sur trois axes rectangulaires les concentrations en chlorure de cadmium, en chlorure de potassium, et les températures. Si l'on exprime comme précédemment les concentrations par rapport à un total de 100 g., les points représentatifs de tous les mélanges des deux sels simples et d'eau sont compris à l'intérieur d'un prisme ayant pour base un triangle rectangle et isocèle, de côté égal à 100.

Les solutions saturées déterminent, à l'intérieur de ce prisme, une surface dite de cristallisation. A chaque sel double on peut faire correspondre un plan de congruence, passant par l'arête H^2O et représentant, à toute température, les mélanges du sel double et d'eau.

La figure 9 représente la surface de cristallisation en perspective cavalière. On a choisi la disposition des axes de manière à montrer toutes les faces. Néanmoins, en raison de la faible teneur en chlorure de potassium des solutions constantes $Cl^2Cd, 2\frac{1}{2}H^2O - 3.1.4$ et $Cl^2Cd, 4H^2O - 3.1.4$, les domaines de ces sels simples ont été dilatés à environ trois fois leur largeur.

La surface de cristallisation comprend autant de nappes qu'il intervient de solides dans les équilibres.

Les courbes tracées sur les domaines de 1.1.1, de 1.1.0 et de 1.4.0 sont les intersections de ces domaines par les plans de congruence correspondants. Elles représentent les courbes de solubilité de ces sels doubles dans l'eau, c'est-à-dire des systèmes binaires.

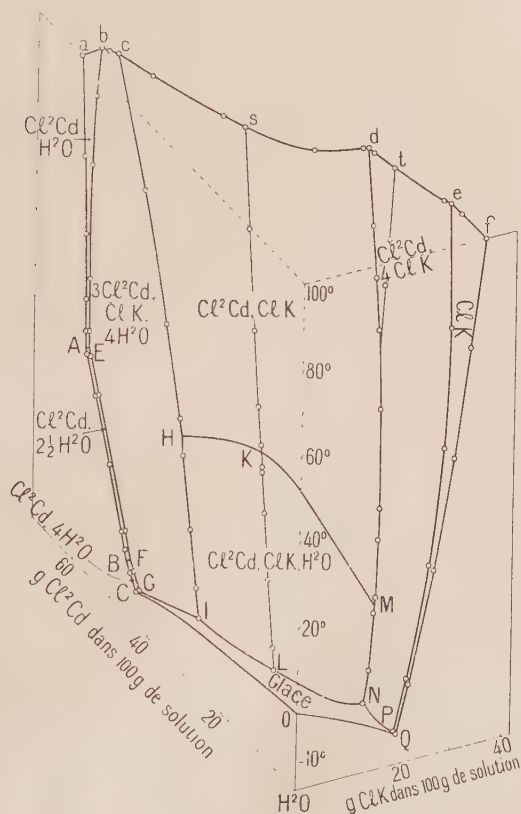


Fig. 9. — Surface de cristallisation.

En tenant compte des mélanges formés par les sels simples et l'eau, on voit qu'il existe dans l'intervalle de température étudié quatre systèmes binaires : $\text{Cl}^2\text{Cd} - \text{H}^2\text{O}$;

$\text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$; Cl^2Cd , $\text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$ et Cl^2Cd , $4\text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$, ce dernier ayant pour limite inférieure $60^{\circ}5$.

On observe dans ces systèmes binaires six points singuliers A, B, C, K, L, Q, qui correspondent à des équilibres invariants sous pression atmosphérique.

Les surfaces relatives aux différents solides se coupent deux à deux ; leurs intersections représentent des solutions saturées des deux solides correspondant aux domaines voisins. Le diagramme présente douze intersections de ce genre. Celles-ci concourent par trois en huit points (E, F, G, H, I, M, N, P) qui représentent des solutions saturées de trois solides.

En appliquant à ce système d'une manière méthodique la règle d'hydratation sous sa forme modifiée, on constate un accord complet entre la variation de l'hydratation et la variation de la largeur des domaines.

2° Représentations triangulaires. — a) *Limites des domaines.* — La figure 10 est une projection orthogonale de la surface de cristallisation sur la base du prisme de référence. En raison de l'étroitesse des domaines de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ (AEFB) et de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ (BFGC) ceux-ci ont été représentés à part, en quadruplant l'échelle des concentrations en chlorure de potassium.

Les domaines ont été sillonnés de droites issues du point représentant le solide à saturation. Ces droites représentent des chemins de cristallisation de solutions saturées d'un seul sel ; le diagramme permet ainsi de résoudre par simple lecture toutes les questions concernant le refroidissement des solutions, lorsqu'on enlève les cristaux dès leur formation.

On voit ainsi qu'un certain nombre de solutions constantes déposent toujours les deux solides dont elles sont saturées. Elles sont en équilibre avec :

Cl^2Cd , $2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ et 3.1.4 (EF)	3.1.4 et 1.1.1 (HI)
Cl^2Cd , $4\text{H}^2\text{O}$ et 3.1.4 (FG)	1.1.0 et 1.4.0 (dM)
la glace et un sel (CG ; LI, IG ; LN, NP ; QP).	

D'autres ne déposent toujours que l'un des sels, et se désaturent par rapport à l'autre. Ce sont les solutions constantes :

3.1.4 — 1.1.0 (cH ; dépose 3.1.4)
1.1.0 — 1.1.1 (KH ; KM ; déposent 1.1.1.).



Fig. 10. — Solutions constantes.

Enfin deux séries déposent, suivant la température, un sel ou deux sels. Ces solutions sont saturées, la première de 1.1.1 et de 1.4.0 (MN) ; la deuxième de 1.4.0 et de ClK (eP). Celle-ci dépose par refroidissement, aux températures supérieures à 75° environ, uniquement 1.4.0 ; au-dessous de 75° ces solutions déposent un mélange de 1.4.0 et de ClK (1).

Les solutions constantes 1.1.1 — 1.4.0 déposent au-dessus de 0° environ les deux sels ; au-dessous de cette tem-

(1) J'ai indiqué antérieurement un cas analogue (4).

pérature il cristallise uniquement 1.4.0 (¹). Le diagramme montre que la cristallisation de toutes les solutions ternaires se termine aux points G et P lorsqu'on retire les cristaux à mesure de leur formation ; P et G sont les points secs du système.

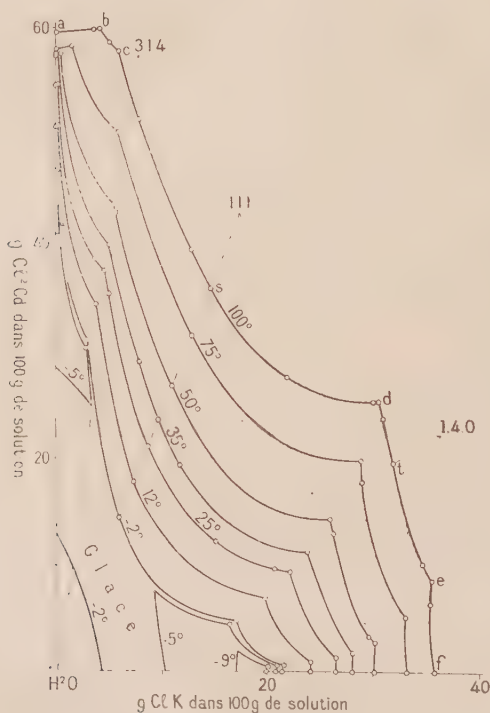


Fig. 11. — Isothermes.

b) *Isothermes.* — On a groupé, dans la figure 11, un certain nombre d'isothermes, dont la plupart résultent d'interpolations. Les branches de glace ont été déterminées par inter- et extrapolation des données cryoscopiques de Cornec

(¹) Cas analogue à celui des solutions saturées de ClNa et de ClK (Cornec et Krombach ; 17).

et G. Urbain (26). Pour ne pas surcharger la figure, les branches d'isothermes relatives à 3.1.4 et aux basses températures n'ont pas été tracées en entier.

Cette figure montre d'une part l'existence, au-dessous de 36°5, d'une branche d'isotherme relative à 1.1.1; celle-ci sépare en deux parties distinctes la branche appartenant à 1.1.0 ⁽¹⁾ (cf. isotherme de 35°). Il existe donc, à une même température, deux solutions différentes saturées à la fois de 1.1.1 et de 1.1.0; elles sont situées de part et d'autre de la droite de congruence; leur emplacement connu seulement d'une manière approximative, a été marqué d'un carré.

Le domaine des solutions non saturées est un à chaque température au-dessus de — 4°1 (température de l'eutectique binaire 1.1.1 — glace). Au-dessous de cette température il se divise en deux parties distinctes, situées de part et d'autre de la droite de congruence $\text{H}^2\text{O} - 1.1.1$. (cf. isotherme de — 5°0).

A toute température la solubilité de chacun des sels simples est augmentée par addition de l'autre.

En mélangeant deux solutions saturées, l'une de chlorure de cadmium, l'autre de chlorure de potassium, il ne se produit pas de précipité au-dessus de 96° environ. On peut obtenir 1.1.0 au-dessous de 96°, 3.1.4 au-dessous de 68°, 1.4.0 au-dessous de 30°. A basse température, on pourra préparer au choix l'un ou l'autre de ces sels doubles, suivant les proportions du mélange.

Représentation faisant abstraction de l'eau. — En portant en abscisses les rapports moléculaires ⁽²⁾ du chlorure de potassium à la somme des sels dissous dans les solutions constantes, en ordonnées les températures, on obtient la

⁽¹⁾ La partie disparue de la branche de 1.1.0. représenterait donc des solutions saturées de 1.1.0. et sursaturées par rapport à 1.1.1.

⁽²⁾ Le diagramme représentant les rapports pondéraux est très chargé du côté des solutions riches en chlorure de cadmium.

figure 12. Elle représente l'ensemble des résultats obtenus, en faisant abstraction de l'eau.

La figure présente huit domaines relatifs aux huit phases salines. Un sel double est recristallisable dans l'eau lorsque la droite de congruence correspondante se trouve dans le domaine de ce sel à la température envisagée ⁽¹⁾ et vice versa ; dans le cas de congruence cette droite, représentant un système binaire, a été tracée en trait continu.

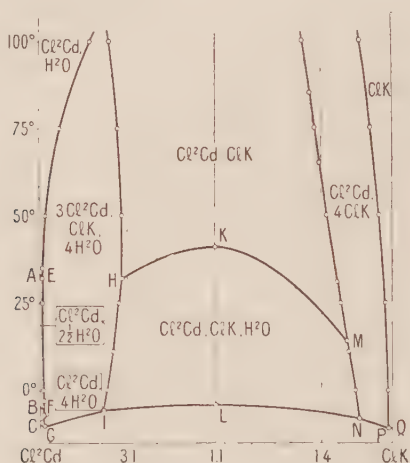


Fig. 12.

Le diagramme montre bien le rétrécissement du domaine de 3.1.4 vers les températures élevées ; il fait prévoir la disparition de ce sel vers 108°. Peu au-dessus de cette température il ne subsiste que les solides suivants : Cl^2Cd , H^2O ; 1.1.0 ; 1.4.0 ; ClK .

On peut rapprocher de cette prévision les résultats obtenus

(1) Un point de la droite de congruence représente, pour une température déterminée, tous les mélanges réalisables avec du sel double et de l'eau ; il représente donc en particulier la solution saturée que l'on obtient par addition d'eau au sel double jusqu'à dissolution complète.

nus par Brand (27) dans l'étude thermique du couple $\text{Cl}^2\text{Cd} - \text{ClK}$. Il y intervient les solides suivants : Cl^2Cd ; 1.1 ; 1.4 ; ClK . Le premier de ces sels doubles fond sans décomposition à 431° ; le deuxième subit au contraire une fusion non congruente avec formation de ClK à 461° .

L'extrapolation de la courbe des solutions constantes 1.4.0 — ClK (fig. 12) vers les températures élevées fait penser que la solubilité de 1.4.0 doit redevenir non congruente à des températures de l'ordre de 200° , la décomposition du sel double se faisant cette fois avec cristallisation de ClK .

On entrevoit ainsi le passage continu des équilibres en présence de solutions aqueuses aux équilibres en absence d'eau. On remarquera cependant que Cl^2Cd , H^2O qui subsiste à 100° , devra se déshydrater en présence de solutions à des températures plus élevées.

REMARQUES SUR LES TRAVAUX ANTÉRIEURS

1° Etude de K. Sudhaus. — Le système $\text{Cl}^2\text{Cd} - \text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$ avait déjà été étudié par K. Sudhaus (24). Cet auteur avait tracé les isothermes de $19^{\circ}3$, $29^{\circ}7$, $40^{\circ}1$ et $54^{\circ}5$. Chacune d'elles est formée de quatre branches relatives au chlorure de cadmium, à 1.1.1, à 1.4.0 et à ClK . Le chlorure de cadmium figure à l'état de monohydrate aux deux températures les plus élevées ; avec 2 1/2 molécules d'eau aux deux températures les plus basses. L'auteur ne s'est donc aperçu ni de l'existence de 3.1.4, ni de celle de 1.1.0.

Les solubilités des sels simples indiquées par K. Sudhaus, ainsi que les compositions des solutions saturées de 1.1.1 et de 1.4.0, ou de 1.4.0 et de ClK , ne s'accordent, parfois que d'une manière grossière, avec mes mesures (voir fig. 6 et 7).

J'ai montré qu'il n'existe pas de solution saturée à la fois de chlorure de cadmium et de 1.1.1 ou de 1.1.0. Les valeurs

que K. Sudhaus indique pour ces solutions concordent à peu près, à $19^{\circ}3$ et à $29^{\circ}7$, avec les solutions constantes 3.1.4 — 1.1.1 (fig. 8); à $40^{\circ}1$ et à $54^{\circ}5$, les valeurs correspondent approximativement à des solutions saturées de 3.1.4 seulement.

De même, une solution que K. Sudhaus croyait en équilibre avec $\text{Cl}^2\text{Cd} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ à $29^{\circ}7$, aurait été saturée de 3.1.4 d'après mes diagrammes. L'existence de ce nouveau solide n'aurait pu lui échapper, si elle avait appliqué ici les méthodes de détermination des solides dont elle entretient longuement le lecteur dans l'introduction à son mémoire.

2° Composés existant en solution. — Par cryoscopie des solutions mixtes de chlorure de cadmium et de chlorure de potassium, Cornec et G. Urbain (26) ont montré l'existence à l'état dissous d'un composé renfermant une molécule de chlorure de cadmium pour une molécule de chlorure de potassium.

Bourion et Rouyer (28), qui ont étudié ces mêmes solutions par ébullioscopie, concluent à l'existence, aux températures d'ébullition, d'un composé $2\text{Cl}^2\text{Cd} \cdot 3\text{ClK}$, ou d'un mélange de Cl^2Cd , ClK et de $\text{Cl}^2\text{Cd} \cdot 2\text{ClK}$.

Ni Cl^2Cd , 2ClK , ni $2\text{Cl}^2\text{Cd} \cdot 3\text{ClK}$ n'ont jamais cristallisé au cours de mes expériences, tandis que Cl^2Cd , ClK a été obtenu à toutes les températures, soit anhydre, soit hydraté.

TROISIÈME PARTIE

Le système ternaire : eau, bromure de cadmium, bromure de potassium.

Aucune mesure de solubilité n'avait été faite dans le système ternaire $\text{Br}^2\text{Cd} - \text{BrK} - \text{H}^2\text{O}$; seuls les systèmes $\text{Br}^2\text{Cd} - \text{H}^2\text{O}$, $\text{BrK} - \text{H}^2\text{O}$ et $\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK} - \text{H}^2\text{O}$ étaient connus d'une manière plus ou moins complète. Comme pour les chlorures, j'exposerai les résultats obtenus pour les systèmes binaires avant d'aborder ceux relatifs au système ternaire.

LE SYSTÈME BINAIRE : EAU, BROMURE DE CADMIUM

Les solubilités dans le système binaire $\text{Br}^2\text{Cd} - \text{H}^2\text{O}$ ont été étudiées par Dietz (13) entre 0° et 100° . Les valeurs obtenues se rangent sur deux courbes relatives : la première, de 0° à 36° , au tétrahydrate connu depuis longtemps, la seconde, au-dessus de 36° , au monohydrate. Dietz a établi la formule de ce sel par analyse de cristaux séparés de leur eau-mère.

J'ai repris ces mesures, en les poursuivant jusqu'à l'eutectique binaire (A ; $-4^\circ 4$) qui n'avait pas été déterminé encore. Les valeurs obtenues, toutes plus faibles que celles de Dietz, déterminent deux courbes (fig. 13) qui se coupent à $36^\circ 1$, en bon accord avec les résultats obtenus par analyse thermique ($35^\circ 9$). On écrira cette température $36^\circ 0 \pm 0^\circ 1$ (B).

La formule du tétrahydrate a été vérifiée par analyse de cristaux obtenus par évaporation spontanée à température

ordinaire. Les teneurs en eau, déterminées par étuvage à 150° , ont été 20,95 o/o et 20,96 o/o ; le calcul donne pour $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$: 20,93 o/o.

$\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ est stable jusqu'à l'eutectique, d'après la régularité de la courbe de solubilité et des courbes d'analyse thermique.

Par contre l'existence du monohydrate est mise en doute par une expérience simple. Lorsque l'on traite du bromure de cadmium anhydre par une petite quantité d'eau chaude,

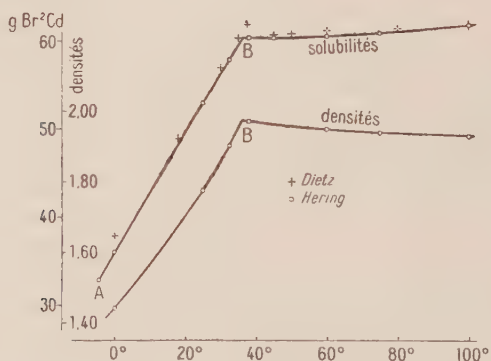


Fig. 13. — Le système : Eau, bromure de cadmium.

on n'observe pas de prise en masse, contrairement à ce qui se passe pour le chlorure de cadmium qui, lui, donne un monohydrate.

D'autre part la déshydratation du tétrahydrate dans un courant d'air humide, à température régulièrement croissante, a montré le passage continu de cet hydrate à l'anhydre, sans aucun indice d'intervention d'un hydrate intermédiaire.

Des essais faits pour déterminer par analyse directe la composition du sel stable au-dessus de 36°o, n'ont pas abouti. Les rares aiguilles bien formées, mais extrêmement minces qui avaient cristallisé par évaporation spontanée,

n'ont pu être extraites sans entraîner des quantités notables d'eau-mère.

La méthode des restes, appliquée à $37^{\circ}5$ en présence de sulfate de cadmium ⁽¹⁾ et à $57^{\circ}5$ en présence de bromure de potassium, a conduit à la formule Br^2Cd . Le sel que Dietz considérerait comme monohydrate est donc en réalité anhydre ⁽²⁾. Ce résultat est confirmé par l'étude très complète, mais plus récente, de Ishikawa et Ueda (29).

LE SYSTÈME BINAIRE : EAU, BROMURE DE POTASSIUM

On sait que le bromure de potassium cristallise toujours anhydre. Des mesures précises de solubilité, à des températures variées, ont été faites entre autres par Flöttmann (16), Scott et Durham (30), Ricci (31). Mes valeurs s'accordent bien avec celles des auteurs précédents.

Les expériences faites pour l'eutectique m'ont donné les température et concentration suivantes : $t^0 = -12^{\circ},5$; $c \text{ o/o} = 31,3$, en bon accord avec les valeurs indiquées par

(1) On verra par la suite que cette méthode n'eût pas été applicable en présence de bromure de cadmium peu au-dessus du point de transition de 36° . Par ailleurs je me suis assuré que les solutions obtenues n'étaient saturées que de bromure de cadmium. Le dosage de l'ion SO_4^{4-} a été fait après élimination de l'ion Cd^{++} selon le procédé décrit p. 16.

(2) Les tensions d'efflorescence de bromure de cadmium à 20° et à 60° ont été déterminées par Lescœur (14) en 1894. Les valeurs indiquées pour 20° sont constantes pour tous les mélanges de sel contenant de 4,5 à 0,1 molécule d'eau. A 60° par contre la tension baisse de 100 mm. Hg lorsqu'on passe de $\text{Br}^2\text{Cd}, 1,8\text{H}^2\text{O}$ à $\text{Br}^2\text{Cd}, 0,13\text{H}^2\text{O}$. L'auteur ne tire de ces mesures aucune conclusion autre que celle de l'existence du tétrahydrate.

On peut expliquer la divergence entre les résultats obtenus à 20° et à 60° , en supposant que le dosage d'eau dans les sels ait été fait avant la mesure de tension (l'auteur ne donne aucune indication à ce sujet). Il se pourrait que la quantité de sel à $0,13\text{H}^2\text{O}$ utilisée à 60° ait été insuffisante pour établir dans l'appareil la tension de vapeur correspondant à la solution saturée de bromure de cadmium, le sel s'étant entièrement effleuré. Cette explication qualitative est en accord avec le fait que Lescœur observe à 20° pour $\text{Br}^2\text{Cd}, 4,5\text{H}^2\text{O}$ la même tension pour les mélanges de tétrahydrate et d'anhydre.

Rodebush (32) ($t^0 = -12^{\circ}6$; c o/o = 31,34), et légèrement différentes de celles de Chrétien et Hoffer (33) ($t^0 = -12^{\circ}80$, c o/o = 31,03).

LE SYSTÈME $H^2O - Br^2Cd, BrK$

Le sel double Br^2Cd, BrK, H^2O est connu d'ancienne date. Seul Rimbach (34) en avait étudié la solubilité à différentes températures. De quatre mesures faites à $0^{\circ}4$, $15^{\circ}8$, $50^{\circ}0$ et $112^{\circ}5$, il conclut que le monohydrate est stable et à solubilité congruente dans tout l'intervalle de température étudié.

En refroidissant des pâtes de ce sel double et d'eau j'ai constaté des prises en masse entre 45° et 35° . Les courbes d'analyse thermique présentent des anomalies; en opérant avec précaution, j'ai obtenu un palier à $57^{\circ}3$.

Les points représentatifs des solubilités se rangent sur deux courbes distinctes, dont l'intersection est peu marquée. La température de transition, en accord avec l'analyse thermique, est $57^{\circ}3 \pm 0^{\circ}2$ (M).

Le monohydrate (1.1.1) est stable au-dessous de $57^{\circ}3$; sa courbe de solubilité a été suivie jusqu'à l'eutectique binaire 1.1.1 — glace — solution à $-9^{\circ}3$ (F) (1). L'analyse des solutions montre qu'elles renferment toujours les sels simples dans le rapport équimoléculaire.

Le solide stable au-dessus de $57^{\circ}3$ est le sel anhydre (1.1.0); son existence en présence de solution avait échappé à Rimbach. Il a été identifié par la méthode des restes, à partir d'ensembles contenant, en plus du sel double, du bromure de potassium. Ce même sel figure dans le diagramme de fusion du couple $Br^2Cd - BrK$ établi par Brand.

La solubilité de 1.1.0 est définie jusqu'à 102° ; au-dessus elle est non congruente avec dépôt de BrK . La mesure qu'a

(1) Les courbes de refroidissement ne présentent pas d'anomalie entre ces deux températures.

faite Rimbach à 112°5 est en parfait accord avec ces faits, puisqu'elle donne pour le rapport moléculaire $\frac{\text{BrK}}{\text{Br}^2\text{Cd}}$ la valeur 1,05 ; l'auteur a négligé d'en tirer la conclusion qui s'imposait.

Le sel double utilisé a été préparé par évaporation à l'ébullition d'une solution contenant les sels simples dans le rapport équimoléculaire, jusqu'à dépôt abondant de sel et refroidissement de l'ensemble. L'analyse du sel obtenu a montré qu'il ne contenait pas d'excès de bromure de cadmium ; ce sel qui avait cristallisé à l'ébullition, s'était donc entièrement redissous durant le refroidissement.

ISOTHERME DE 100°

L'isotherme de 100° a été déterminée entièrement par application de la méthode des additions. En partant d'un ensemble formé d'eau et d'un excès de 1.1.0, et en y ajoutant progressivement du bromure de cadmium, on atteint rapidement une solution constante, qui est donc en équilibre avec 1.1.0. On aboutit à cette même solution en partant d'un mélange d'eau et de bromure de cadmium en excès, et en y ajoutant du bromure de potassium ; la solution constante est donc également saturée de bromure de cadmium.

En procédant d'une manière analogue, on voit qu'il existe une solution saturée à la fois de 1.1.0 et de bromure de potassium. Les deux sels simples ne forment donc, à 100°, que le seul sel double 1.1.0. Ceci s'accorde avec le fait que les points représentatifs des nombreuses solutions analysées se rangent bien sur trois branches (voir fig. 22 et 24), et que les courbes donnant les densités en fonction des extraits secs ou des concentrations en bromure de cadmium ne présentent aucune brisure en dehors des solutions constantes.

Le diagramme de fusion du couple $\text{Br}^2\text{Cd} - \text{BrK}$ (Brand, 35) montrant l'existence de deux sels doubles $\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}$ et

$\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$, on pouvait se demander si ce dernier n'était pas resté en sursaturation durant mes expériences à 100° . Il ne semble pas en être ainsi, car l'addition de germes de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$ ⁽¹⁾ à la solution saturée de BrK et de 1.1.0 n'a entraîné aucune cristallisation.

Un exemple numérique rendra plus sensible la grandeur des solubilités atteintes dans ce système. Si l'on mélange, à 100° , 294 g. de bromure de cadmium anhydre et 100 g. d'eau, il reste 129 g. de sel non dissous, et le tout forme une pâte épaisse. En ajoutant 273 g. de bromure de potassium et agitant, la totalité des sels passe en solution; celle-ci contient 567 g. de sels pour 100 g. d'eau; sa densité est 2,446.

ISOTHERME DE 0°

Il n'existe à 0° que deux solutions constantes. Elles ont été déterminées par la méthode des additions. On aboutit à la même solution saturée de $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ et de 1.1.1 en partant soit d'un mélange de bromure de cadmium en excès et d'eau, auquel on ajoute du bromure de potassium, soit en ajoutant du bromure de cadmium dans un mélange de 1.1.1 en excès et d'eau. On atteint au contraire une solution saturée de 1.1.1 et de BrK , lorsqu'on ajoute du bromure de potassium dans un ensemble formé de 1.1.1 en excès et d'eau; on voit à l'examen microscopique que le sel ajouté subsiste. La figure 14 montre l'isotherme et les ensembles qui ont servi à confirmer les résultats obtenus par la méthode des additions.

SOLUTIONS CONSTANTES 1.1.*n* — BrK .

Le point de transition entre 1.1.1 et 1.1.0 est abaissé par addition de bromure de potassium jusqu'à $22^\circ 8$ (valeur obtenue par analyse thermique). D'autre part l'expérience mon-

⁽¹⁾ $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$ et $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$ semblent être isomorphes (Brand).

tre que les solutions constantes 1.1.0 — BrK à 100° et 1.1.1 — BrK à 0° font partie de deux séries qui se rencontrent. Leurs teneurs en eau, en bromure de cadmium et leurs densités sont représentées par la figure 15. Les intersections

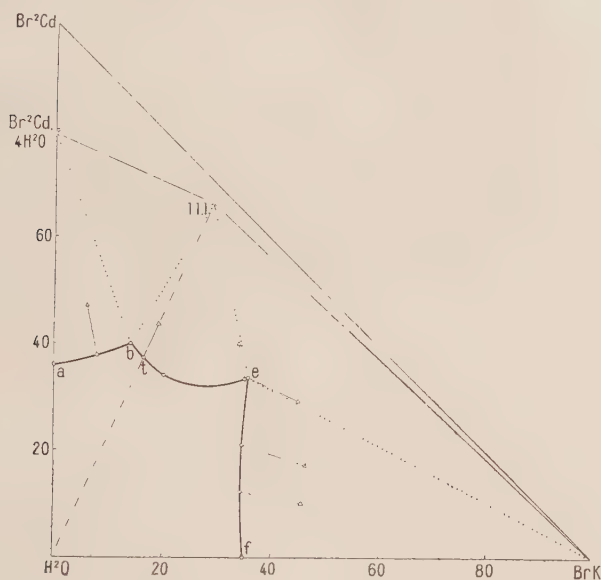


Fig. 14. — Isotherme de 0° .

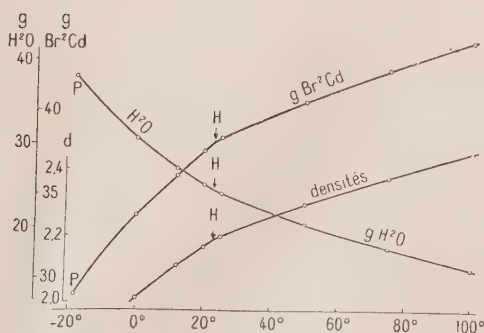


Fig. 15. — Solutions constantes 1.1. n — BrK .

donnent $22^{\circ}9 \pm 0^{\circ}1$ comme température d'équilibre entre 1.1.1, 1.1.0, BrK et une solution (Point N).

La série des solutions saturées de 1.1.1 et de BrK se prolonge jusqu'à $-18^{\circ}1$, température de l'eutectique ternaire :



J'ai vérifié que des mélanges contenant 1.1.1, BrK et de l'eau en proportions différentes se congelaient tous à cette température, et qu'il n'y avait jamais de palier intermédiaire.

L'existence de ces solutions constantes 1.1.1 — BrK a été vérifiée avec soin, afin d'exclure l'intervention d'un solide de composition intermédiaire entre 1.1.1 et BrK. En fait, deux ensembles compris dans l'angle formé par les droites joignant le point « solution » aux points « 1.1.1 » (ou « 1.1.0 ») et « BrK », et voisins des côtés de cet angle, ont toujours fourni des solutions identiques.

ISOTHERME DE 25°

D'après ce qui vient d'être dit, on doit rencontrer à 25° , en dehors des sels simples, les sels doubles 1.1.1 et 1.1.0 ; c'est évidemment ce dernier qui coexiste avec BrK en présence de solution. L'expérience a montré qu'il se forme en plus un composé non encore signalé, de formule $3\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}, 4\text{H}^2\text{O}$ (3.1.4).

L'isotherme de 25° , fig. 16, montre les cinq branches correspondant aux solides : $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ (*ab*), 3.1.4 (*bc*), 1.1.1 (*ctu*), 1.1.0 (*ue*) ⁽¹⁾, et BrK (*ef*). Les compositions de ces solides ont été établies par la méthode des ensembles ou

(1) Les raisons pour lesquelles il a été impossible de déterminer la solution constante 1.1.1 — 1.1.0 à 25° sont les mêmes que celles qui ont été indiquées pour les chlorures (p. 32). Néanmoins on peut affirmer que la position figurée (*u*) s'écarte peu de la position réelle.

On remarquera que l'une des droites solution-reste indique comme solide 1.1.0; la solution correspondante, métastable, est pratiquement sur la branche d'isotherme correspondant à 1.1.1; il semble donc que les deux branches soient sensiblement dans le prolongement l'une de l'autre.

celle des restes. Toutefois la précision est faible pour Br^2Cd , $4\text{H}_2\text{O}$ et pour 3.1.4. La composition du sel double a été précisée d'une part par la méthode des restes à 35° (les degrés d'hydratation ainsi déterminés varient de 3 à 5 molécules d'eau, avec une moyenne de 4 molécules; l'indétermi-

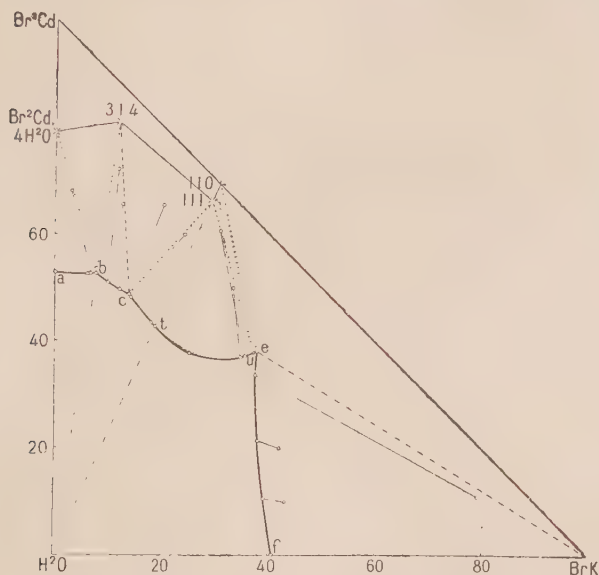


Fig. 16. — Isotherme de 25°.

nation provient de ce que je n'ai dosé ici que le cadmium). D'autre part, l'analyse directe du sel double, qui s'effleurit très lentement à l'air, a donné les valeurs suivantes :

o/o H ₂ O	.	.	7,05	7,03	calculé pour	{	7,15
o/o Br ² Cd	.	.	80,9	81,2	3.1.4	}	81,04

On voit sur la figure 16 que la solubilité de 3.1.4 est, à 25° , sensiblement à la limite de la congruence. Comme on peut écrire :



le domaine de 3.1.4 doit s'élargir par élévation de température, et sa solubilité doit devenir franchement congruente. Cette prévision a été confirmée par l'expérience.

Le sel, dont l'analyse a été donnée plus haut, avait été préparé par évaporation à 40° d'une solution renfermant trois molécules de bromure de cadmium pour une molécule de bromure de potassium.

ISOTHERME DE 70°

La partie de l'isotherme de 70° comprise entre le côté $\text{Br}^2\text{Cd} - \text{H}^2\text{O}$ et la droite de congruence de 1.1.0 est représentée par la figure 17. Elle comprend trois branches que les

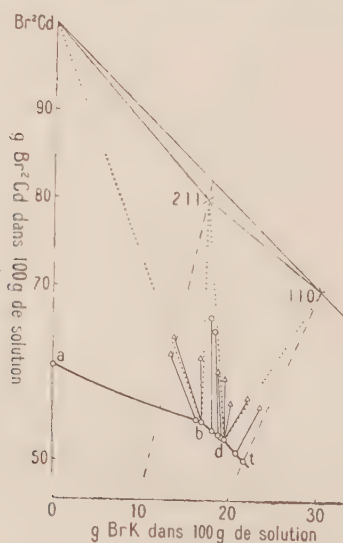


Fig. 17. — Isotherme de 70° .

méthodes des ensembles et des restes font attribuer à Br^2Cd (*ab*), 1.1.0 (*dt*) et un composé nouveau $2\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}, n\text{H}^2\text{O}$ (*bd*). Le degré d'hydratation de ce dernier n'a pu être déterminé d'une manière certaine, en raison de la petitesse

des angles que forment les droites solution-reste avec la droite de congruence des composés 2.1. Les résultats obtenus de cette manière à 70° , 60° et 56° s'échelonnent entre $n = \frac{1}{2}$ (70°) et $n = 1$ (60° et 56°)⁽¹⁾. Les valeurs obtenues aux températures les moins élevées étant les plus sûres, on admettra la formule $2\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}, \text{H}^2\text{O}$ ($n = 1$; pour abréger : 2.1.1.).

Le diagramme (fig. 17) montre qu'à 70° la solubilité est non congruente, avec formation de Br^2Cd . D'autre part, 2.1.1 étant plus hydraté que ses voisins, on prévoit que son domaine s'élargit par abaissement de température.

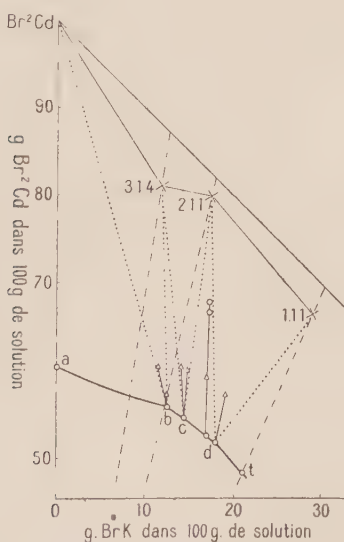


Fig. 18. — Isotherme de 56° .

(1) Il s'agit d'un seul et même hydrate, puisque les courbes de refroidissement de mélanges de sel double et de solution, et les limites du domaine du sel double ne présentent aucune brisure entre 60° et 70° .

ISOTHERME DE 56°

L'analyse thermique montre que le point de transition entre 1.1.0 et 1.1.1 (57°3) n'est abaissé qu'à 56°7 par addition de bromure de cadmium; le monohydrate seul intervient donc à 56° dans le système $\text{Br}^2\text{Cd} - 1.1.0 - \text{H}_2\text{O}$.

L'isotherme correspondante (fig. 18) montre qu'il y a coexistence de 3.1.4 et de 2.1.1 en présence de solution; il y a trois solutions saturées de deux sels: *b* ($\text{Br}^2\text{Cd} + 3.1.4$), *c* ($3.1.4 + 2.1.1$) et *d* ($2.1.1 + 1.1.1$). La première *b* a été obtenue en ajoutant, dans une solution de composition voisine de *b*, d'abord 3.1.4 en excès, puis Br^2Cd jusqu'à constance de densité. Pour la seconde *c*, deux ensembles montrent qu'elle est bien saturée de deux sels. Enfin la solution *d* a été atteinte par la méthode des additions, à partir d'un ensemble formé de 1.1.1 en excès et d'eau; un second ensemble, placé dans l'angle 3.1.4, *d*, 1.1.1 confirme le résultat ainsi acquis.

LIMITES DU DOMAINE D'EXISTENCE DE 3.1.4

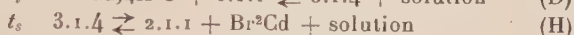
On a vu qu'à 25°, 3.1.4 coexiste d'une part avec $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}_2\text{O}$, de l'autre avec 1.1.1; d'après la règle d'hydratation son domaine doit se rétrécir par abaissement de température au-dessous de 25°. D'autre part, 3.1.4 coexiste à 56° avec Br^2Cd , et avec 2.1.1; comme on peut écrire :



3.1.4 doit disparaître par élévation de température au-dessus de 56°.

Ces deux limites, inférieure et supérieure, du domaine de 3.1.4 ont été recherchées par analyse thermique de mélanges de 3.1.4 en excès et d'eau; mais les résultats, assez mauvais, ne permettent de fixer la première que par défaut ($t_i > 14^{\circ}8$), et ne donnent pour la deuxième qu'un intervalle de température ($56^{\circ}4 < t_s < 58^{\circ}4$).

En supposant que 3.1.4 ne coexiste avec aucun solide autre que ceux qui ont été énumérés plus haut, ces limites inférieures et supérieures correspondraient aux réactions équilibrées suivantes :



Il doit exister en outre deux solutions saturées de trois sels; les équilibres correspondants sont :

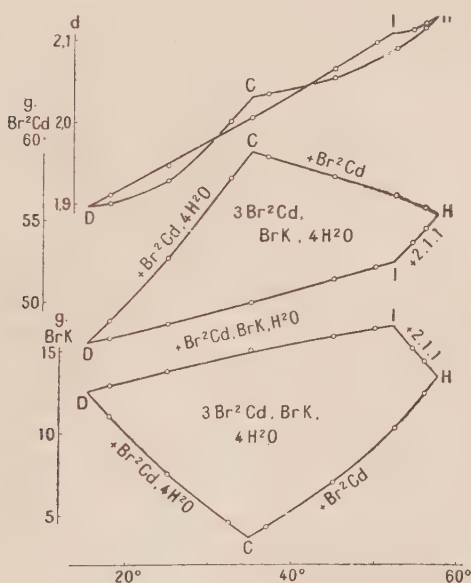
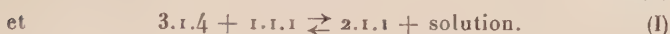


Fig. 19. — Limites du domaine de 3.1.4.

Ces prévisions sont confirmées par l'étude des solutions constantes qui limitent le domaine de 3.1.4. Sur la figure 19 on a porté en abscisses les températures, en ordonnées les concentrations centésimales en bromure de potassium, en bromure de cadmium, et les densités de ces solutions.

On voit qu'il existe quatre séries de solutions constantes, en équilibre avec 3.1.4 et : $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ (DC); Br^2Cd (CH); 1.1.1 (DI); 2.1.1 (IH). Les intersections de ces courbes confirment l'existence des équilibres D, H, C, I écrits ci-dessus, et indiquent les températures correspondantes :

D $15^{\circ}2 \pm 0^{\circ}2$ C $35^{\circ}0 \pm 0^{\circ}1$ H $57^{\circ}6 \pm 0^{\circ}1$ I $52^{\circ}1 \pm 0^{\circ}2$

L'analyse thermique a fourni pour les températures C et H des valeurs en bon accord avec celles qui viennent d'être indiquées.

En calculant les rapports $\frac{\text{Br}^2\text{Cd}}{\text{BrK}}$ pour ces solutions, on voit que la solubilité de 3.1.4 est congruente entre $24^{\circ}2$ et $48^{\circ}2$; en dehors de cet intervalle le sel double est décomposé par l'eau avec formation de bromure de cadmium, anhydre au-dessus de $48^{\circ}2$, tétrahydraté au-dessous de $24^{\circ}2$.

LIMITES DU DOMAINE DE 2.1.1

On a vu plus haut que 2.1.1 prend naissance à $52^{\circ}1$, à partir de 3.1.4 et de 1.1.1, par la réaction I écrite plus haut. Le domaine de ce sel double s'étend donc à partir de $52^{\circ}1$ vers les températures supérieures. On a vu également que la coexistence de 3.1.4 et de 2.1.1 prend fin à $57^{\circ}6$ par disparition de 3.1.4 (H); au-dessus de cette température, 2.1.1 coexiste avec Br^2Cd en présence de solutions.

D'autre part le point de transition entre 1.1.1 et 1.1.0 ($57^{\circ}3$; M) est abaissé jusqu'à $56^{\circ}7 \pm 0^{\circ}1$ par addition de bromure de cadmium. Comme 2.1.1 coexiste avec 1.1.1 à 56° (v. p. 52), avec 1.1.0 à 70° (v. p. 50) et à 60° ⁽¹⁾, on en conclut qu'il y a à $56^{\circ}7$ une solution en équilibre avec 1.1.1, 1.1.0 et 2.1.1 (point L).

(1) La solution constante a été obtenue par la méthode des additions, à partir d'un ensemble formé de 1.1.0 en excès et d'eau. Par ailleurs un reste, dont la solution avait une composition très voisine de la solution constante, indique 2.1.1, et exclut donc l'intervention d'un solide intermédiaire entre 2.1.1 et 1.1.0.

Au-dessus de $57^{\circ}6$ le domaine de 2.1.1 se trouve donc compris entre ceux de deux sels anhydres : Br^2Cd et 1.1.0 ; 2.1.1 doit disparaître par élévation de température. La limite supérieure de son domaine ⁽¹⁾ n'a pu être déterminée par analyse thermique, mais elle est donnée par l'intersection à environ 86° des courbes des solutions constantes $\text{Br}^2\text{Cd} - 2.1.1$; $2.1.1 - 1.1.0$ et $\text{Br}^2\text{Cd} - 1.1.0$. En raison des brisures peu marquées, la température cherchée est affectée d'une incertitude de $\pm 1^{\circ}$ environ. La réaction d'équilibre est :

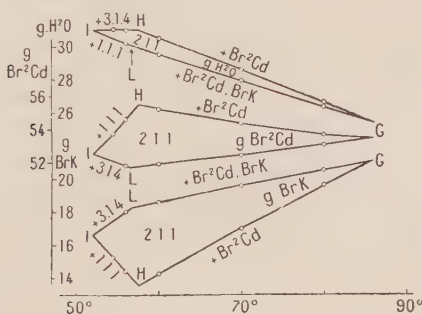


Fig. 20. — Limites du domaine de 2.1.1.

La figure 20 représente les concentrations en bromure de potassium, en bromure de cadmium, et les densités des solutions limitant le domaine de 2.1.1. Le calcul des rapports $\frac{\text{Br}^2\text{Cd}}{\text{BrK}}$ montre que 2.1.1 est toujours décomposé par l'eau.

SOLUTIONS CONSTANTES $\text{Br}^2\text{Cd} - 1.1.0$

Au-dessus de 86° (point G) il existe des solutions saturées à la fois de Br^2Cd et de 1.1.0. Si l'on représente les concen-

⁽¹⁾ Inférieure à 100° , puisqu'il existe à 100° une solution constante $\text{Br}^2\text{Cd} - 1.1.0$.

trations de chacun des sels simples en molécules pour un total de 100 molécules, on obtient deux courbes qui se coupent à $102^{\circ}0 \pm 0^{\circ}2$. Cette intersection représente une limite de congruence. Le sel double 1.1.0, recristallisable dans l'eau au-dessous de 102° , est au contraire décomposé par l'eau avec formation de Br^2Cd au-dessus de cette température.

SOLUTIONS CONSTANTES Br^2Cd , $4\text{H}^2\text{O}$ — 1 1.1

La disparition de 3.1 4 par abaissement de la température au-dessous de $15^{\circ}2$ (point D, voir p. 54) entraîne l'existence de solutions saturées de $\text{Br}^2\text{Cd}.4\text{H}^2\text{O}$ et de 1.1.1 aux températures inférieures à $15^{\circ}2$. Ces solutions ont été étudiées (mesures à $13^{\circ}0$, $6^{\circ}5$, $0^{\circ}0$ et $-9^{\circ}4$) jusqu'à $-9^{\circ}4$, température de l'eutectique ternaire :



L'abaissement de la température de l'eutectique binaire 1.1.1 — glace — solution ($-9^{\circ}3$) par addition de bromure de cadmium n'est donc que de $0^{\circ}1$ environ.

SOLUTIONS CONSTANTES NON ÉTUDIÉES

Comme dans le cas des chlorures, certaines séries de solutions constantes n'ont pas été étudiées. Ce sont celles qui sont saturées soit de deux hydrates d'un même sel, soit de glace et d'un sel. Les raisons ayant déterminé cette abstention ont été indiquées plus haut (p. 31).

REPRÉSENTATIONS D'ENSEMBLE

1. Diagramme faisant abstraction de l'eau. — La figure 21 a été obtenue en portant en ordonnées les températures, en abscisses les rapports $\frac{\text{mol BrK}}{\text{mol Br}^2\text{Cd} + \text{mol BrK}}$, calculés pour les solutions constantes.

Le diagramme présente sept domaines correspondant aux

sept phases salines qui interviennent dans les équilibres. On a figuré les droites de congruence 3.1, 2.1, 1.1 des sels doubles en traits continus lorsque la solubilité du sel double correspondant était congruente, et en traits interrompus en dehors des intervalles de congruence.

La droite 1.1 coupe la courbe des solutions constantes $\text{Br}^2\text{Cd} - 1.1.0$ à 102° ; on retrouve ainsi la température au-dessus de laquelle 1.1.0 est décomposé par l'eau avec formation de bromure de cadmium.

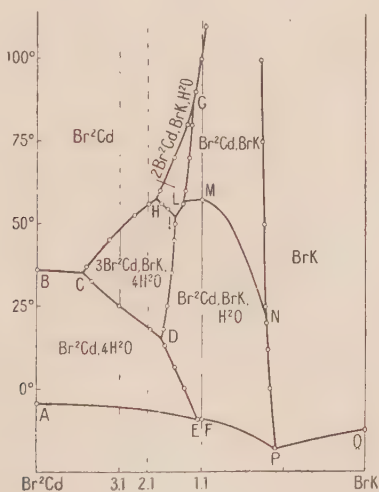
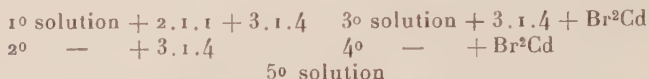


Fig. 21.

Par ailleurs, le diagramme de fusion du couple $\text{Br}^2\text{Cd} - \text{BrK}$, établi par Brand (35) montre que ce même composé 1.1 fond sans décomposition à 354° ; il doit donc exister une température intermédiaire entre 102° et 354° , au-dessus de laquelle la solubilité de 1.1.0 est de nouveau congruente.

La solubilité de 3.1.1 est congruente entre 24° et 48° ; en dehors de ces limites le sel double est décomposé par l'eau avec cristallisation de bromure de cadmium, tétrahydraté au-dessous de 24° , anhydre au-dessus de 48° .

Le composé 2.1.1 n'est jamais recristallisable dans l'eau. Le diagramme montre que sa décomposition par l'eau fournit 3.1.4 au-dessous de 55°⁶ (1) et Br²Cd au-dessus de cette température. Toutefois, dans l'intervalle compris entre 55°⁶ et 57°⁶ (2) 2.2.1 ne peut coexister avec Br²Cd. L'addition progressive d'eau à 2.1.1 donne donc successivement :



L'isotherme de 56° (fig. 18) montre également l'existence de ces phénomènes ; le poids du bromure de cadmium formé à cette température atteint au maximum 1,3 o/o de celui du sel double mis en jeu.

2. Diagrammes triangulaires. — a) *Isothermes*. — Un certain nombre d'isothermes ont été dessinées sur la figure 22 ; elles ont été obtenues en grande partie par interpolation. Les grands cercles désignent les solutions saturées de deux sels. Les branches de glace résultent de l'interpolation de quelques mesures cryoscopiques qui sont réunies dans le tableau de nombres ; ces branches ne sont donc qu'approximatives.

On voit que le mélange des solutions saturées des sels simples se fait toujours sans précipitation et, d'autre part, qu'à toute température la solubilité de l'un des sels simples est augmentée par addition de l'autre.

On n'a pas figuré d'isotherme pour le petit intervalle de 57°³ à 56°⁷. Dans cet intervalle deux branches distinctes correspondent à 1.1.0 ; elles sont séparées par une branche relative à 1.1.1 (3). Les emplacements des solutions saturées de 1.1.1 et de 1.1.0 à 56°, 45°, 35°⁵ et 25° ont été marqués d'un carré ; ils sont seulement approximatifs.

(1) Température déterminée par l'intersection de la droite de congruence 2.1 avec la limite commune des domaines de 3.1.4 et de Br²Cd.

(2) Limite supérieure d'existence de 3.1.4 ; point L.

(3) Cas analogue à celui décrit p. 37.

La région des solutions non saturées se sépare en deux parties (isotherme de $-9^{\circ}35$) dès que la température devient inférieure à celle de l'eutectique binaire $\text{I. I. I} - \text{glace}$ ($-9^{\circ}3$). La partie relative aux solutions les plus pauvres en bromure de potassium est toujours très petite; elle disparaît à $-9^{\circ}4$ (eutectique $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O} - \text{I. I. I} - \text{glace}$).

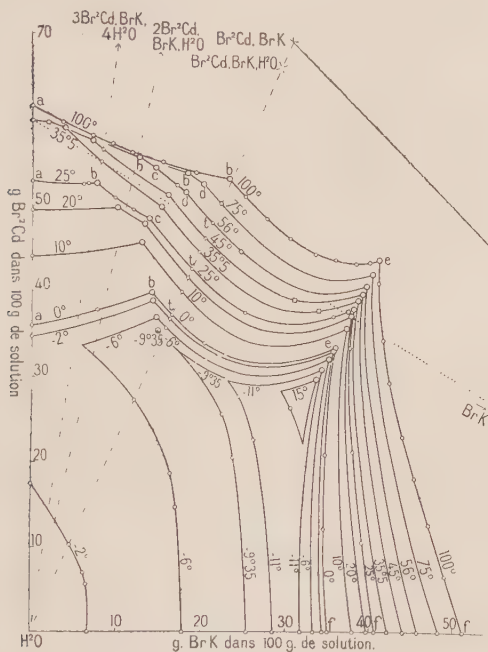


Fig. 22. — Isothermes.

L'addition de bromure de potassium dans la solution saturée de Br^2Cd à $35^{\circ}5$ est curieuse pour la complexité des phénomènes qu'elle provoque; les ensembles ainsi réalisés sont représentés par la droite pointillée. On voit que la solution devient d'abord non saturée, puis il y a précipitation de $3.1.4$ en quantité toujours peu importante, transformation de $3.1.4$

en 1.1.1 ⁽¹⁾, précipitation de 1.1.1, déshydratation de ce sel en présence de solution ⁽¹⁾, redissolution, passage par des solutions non saturées, enfin saturation par rapport à BrK. Ces phénomènes disparaissent autant par élévation que par abaissement de température ; il ne se fait plus aucune précipitation à 75°, ni à 10°.

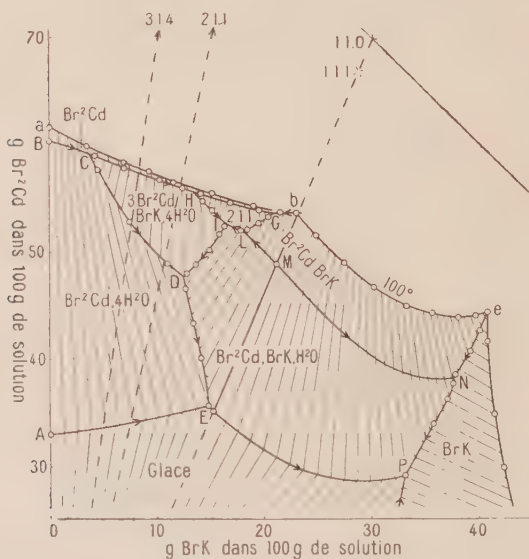


Fig. 23. — Solutions constantes.

b) *Solutions constantes.* — La figure 23 montre, avec une disposition des axes identique à celle du diagramme précédent, les domaines des différents solides ; ceux de la glace et du bromure de potassium sont tronqués. La figure est limitée, vers les températures élevées, par l'isotherme de 100° ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Durant cette transformation la composition de la solution reste inchangée (solution constante).

⁽²⁾ Il a été nécessaire d'en supprimer une petite partie, afin d'éviter qu'elle ne se confonde avec la courbe des solutions constantes 1.1.0 — BrK.

Les chemins de cristallisation par refroidissement qui sillonnent les différents domaines montrent qu'en général les solutions constantes déposent par refroidissement les deux sels dont elles sont saturées. Il y a exception pour les solutions constantes 1.1.0 — 1.1.1, pour les solutions saturées simultanément de 2.1.1 et d'un autre sel et celles saturées de 3.1.4 et d'un autre sel. Enfin les solutions constantes 3.1.4 — 1.1.1 déposent au-dessus de 35° environ les deux sels ; au-dessous il ne cristallise que 1.1.1.

Dans le cas où l'on enlève les cristaux à mesure qu'ils se forment, le point final de cristallisation ou point sec est l'un ou l'autre des deux eutectiques ternaires E ou P, suivant que la solution fait partie du système $\text{Br}^2\text{Cd} - 1.1 - \text{H}^2\text{O}$, ou du système $\text{BrK} - 1.1 - \text{H}^2\text{O}$.

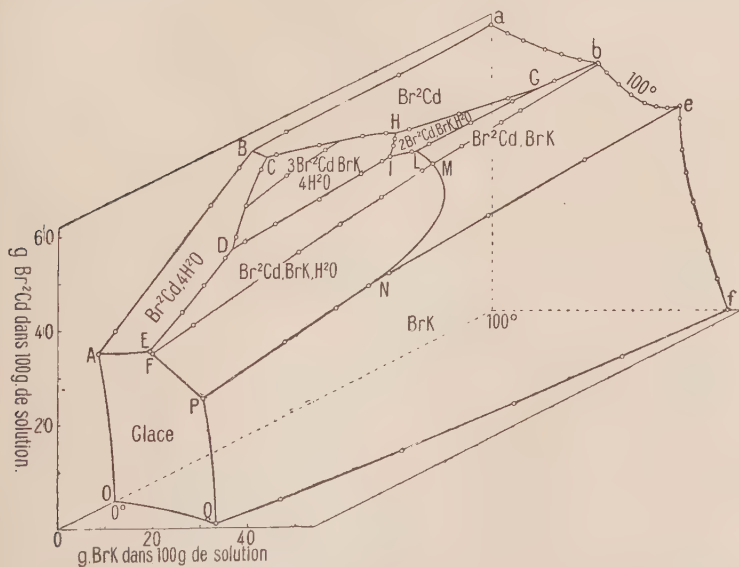


Fig. 24. — Surface de cristallisation.

3. Perspective. — La figure 24 représente la surface de cristallisation en perspective cavalière. On y voit les huit

nappes correspondant aux sept phases salines et à la glace.

Les courbes figurées sur les domaines de 3.1.4, de 1.1.0 et de 1.1.1 sont les intersections de la surface de cristallisation par les plans de congruence ; elles ont été tracées dans la mesure où ces plans coupent les domaines des sels doubles correspondants ; elles représentent donc des équilibres binaires analogues à ceux que donnent les sels simples avec l'eau.

On voit, sur la figure 24, 14 points représentant des équilibres invariants sous pression atmosphérique ; le diagramme indique, pour chacun d'eux, les solides qui interviennent.

La règle d'hydratation, appliquée aux points de transition de ce système, se vérifie entièrement. Elle est de même en accord avec les faits lorsqu'on l'applique aux limites des domaines des sels doubles. Mais il est curieux de constater que le domaine de 1.1.0 se rétrécit par élévation de température, étant compris entre les domaines de Br^2Cd et de BrK , également anhydres ; ce rétrécissement n'entraîne cependant pas la disparition de 1.1.0, puisqu'on retrouve ce sel aux températures de fusion des sels anhydres (Brand ; 35).

Remarques sur les travaux antérieurs. — La bibliographie fournit des indications concernant deux sels doubles $\text{Br}^2\text{Cd}, 2\text{BrK}$ et $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$.

Le premier aurait été obtenu par Croft (22) en 1842, par évaporation d'une solution contenant les sels simples dans le même rapport ; l'auteur n'en donne pas d'analyse. Il n'a jamais cristallisé dans mes solutions. Par contre son existence à l'état dissous a été démontrée par application de diverses méthodes physiques aux solutions mixtes de bromure de cadmium et de bromure de potassium : cryoscopie (Cornec et G. Urbain ; 26), spectres d'absorption (P. Job ; 36), ébullioscopie (Rouyer ; 37). Ce composé, abondant en solution, ne semble pas exister à l'état solide.

Le second, $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$, est connu par le diagramme ther-

mique des sels anhydres (Brand; 35); il subit à 324^0 une fusion non congruente avec production de BrK . D'après von Hauer (20), ce même composé aurait cristallisé, simultanément avec $\text{Br}^2\text{Cd}, \text{BrK}, 1/2\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁾, par évaporation d'une solution contenant une molécule de bromure de cadmium pour deux molécules de bromure de potassium (donc dans les conditions où Croft aurait obtenu $\text{Br}^2\text{Cd}, 2\text{BrK}$); l'analyse faite par von Hauer sur des cristaux triés se rapproche grossièrement de la composition $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$. Rimbach (34) a vainement essayé de reproduire ce composé par voie humide; il ne s'est pas formé non plus au cours de mes expériences, même à 100^0 après amorçage avec $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$.

(¹) Rimbach a montré par la suite que ce composé contient en réalité une molécule d'eau.

QUATRIÈME PARTIE

Le système ternaire : eau, iodure de cadmium, iodure de potassium.

LE SYSTÈME BINAIRE : EAU, IODURE DE CADMIUM

La bibliographie montre que l'iodure de cadmium n'est connu qu'à l'état anhydre ; sa solubilité a été déterminée par plusieurs auteurs : Etard (38), de -4° à $+225^{\circ}$; Dietz (13), de 0° à 100° ; Cohen, Hetterschij et Mœsveld (39), de 0° à 40° . J'ai repris ces mesures entre la température d'eutexie binaire ($-5^{\circ}3$) et 100° . Mes résultats sont en très bon accord avec ceux de Cohen et collaborateurs : les écarts ne dépassent jamais 0,3 o/o. Les nombres de Dietz sont, comme dans le cas des bromures, nettement plus élevés que les miens. Quant aux résultats d'Etard, ils ne s'alignent pas sur une courbe.

L'eutectique binaire ($-5^{\circ}3$; A) n'avait pas été déterminé par les auteurs précédents, et les solubilités dans l'intervalle compris entre 0° et cet eutectique n'étaient connues que par une seule mesure d'Etard à -4° . Les valeurs que j'ai obtenues (fig. 25) déterminent deux branches de courbe qui se coupent à $-2^{\circ}9$ (B). Il se produit donc à cette température un changement de phase ; la méthode des restes, appliquée à des solutions contenant de l'iodure de potassium, montre que le nouvel hydrate, stable au-dessous de cette température, est $\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$. La température de transition n'a pu être déterminée par analyse thermique ; les valeurs obtenues au

refroidissement ($-3^{\circ}5$) et au réchauffement ($-1^{\circ}8$) encadrent simplement la température correspondant à l'intersection des courbes de solubilité ($-2^{\circ}9$) ⁽¹⁾.

Il existe donc des tétrahydrates pour le chlorure, le bromure et l'iodure de cadmium ; le domaine de $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ est grand ($40^{\circ}4$), celui de $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ est petit ($5^{\circ}0$), et celui

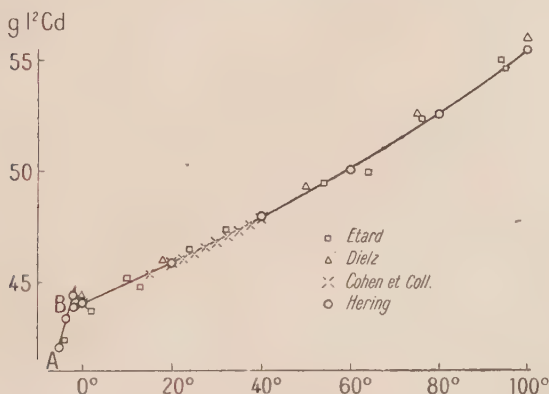


Fig. 25. — Le système : Eau-iodure de cadmium.

de $\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ très petit ($2^{\circ}4$). Le tableau ci-dessous indique les différents hydrates, leurs points de transition et leurs points d'eutexie avec la glace :

Cl^2Cd	Br^2Cd	I^2Cd
$\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{H}^2\text{O}$		
33°8	36°0	—2°9
$\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$		
—5°6		
$\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$
—10°2	—4°4	—5°3

(1) Une mesure de solubilité de $\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ au-dessus du point de transition améliore la détermination de l'intersection.

Cohen et Moesveld (40) ont observé de curieuses sursaturations. D'après ces auteurs la saturation des solutions était atteinte en 4 à 6 heures ; mais lorsque l'agitation était prolongée, la concentration des solutions augmentait lentement, et cette progression durait des semaines.

D'autre part, en chauffant à 100° ou à l'ébullition des mélanges dans lesquels la saturation avait été atteinte à 30° , et en les ramenant à la température première, il se produisait des sursaturations très nettes, qui subsistaient même en présence de solide en excès ou après addition de germes ; les solutions correspondantes étaient opalescentes.

Cohen et Moesveld attribuent ces phénomènes à la présence de traces d'hydroxyde de cadmium provenant de la préparation du sel ; cet hydroxyde aurait pour effet d'entraver l'activité des germes.

J'ai essayé de reproduire ces expériences. A cet effet, j'ai comparé deux échantillons d'iodure de cadmium ; l'un (A) avait été obtenu par le procédé de Cohen (attaque directe de cadmium métallique par de l'iode en présence d'eau), et l'autre (B) n'en différait que par une recristallisation en milieu acidulé par HI, dans le but d'éliminer ainsi l'hydroxyde de cadmium qui accompagne le sel à travers les recristallisations.

J'ai répété sur ces deux échantillons les expériences de chauffage décrites par Cohen et Moesveld : 30 g. 6 de sel, additionnés de 20 cm³ d'eau sont agités au thermostat à 20° . La saturation est atteinte après 2 ou 3 heures ; l'expérience montre que les densités et les concentrations des deux solutions sont identiques.

Les tubes sont ensuite portés à 100° , leur contenu additionné de 1 cm³ d'eau afin de provoquer la dissolution complète, puis ramenés au thermostat à 20° . De l'iodure de cadmium ne tarde pas à cristalliser et au bout d'une heure et demie, les solubilités ont repris leurs valeurs primitives.

L'agitation prolongée pour l'échantillon A n'a entraîné aucun accroissement de solubilité.

Durée d'agitation à 20° .		2 h.	6 h.	Chauffé à 100°, dissolution complète, refroidissement à 20°.	11/2 h.	13 h.
Echantillon A (non traité par HI) . .	I^2Cd o/o	45,87	45,87		45,84	45,85
Echantillon B (traité par HI) . . .	I^2Cd o/o	—	45,85		45,86	—

Cependant les deux échantillons diffèrent nettement : Les solutions obtenues au moyen du premier restent troubles même après une heure de décantation, et ce trouble s'accroît à la suite du chauffage à 100°. Au contraire, le sel recristallisé en solution acide a toujours fourni des solutions parfaitement limpides.

Ces expériences paraissent donc confirmer le rôle que Cohen et ses collaborateurs attribuaient à $Cd(OH)^2$ dans l'opalescence des solutions. Mais l'action paralysante de ce corps sur l'activité des germes n'a pas été sensible. Dans la suite du travail je n'ai toujours utilisé que du sel recristallisé en solution acide.

Voici la technique adoptée pour la préparation de l'iodure : des baguettes de cadmium « Kahlbaum » sont laminées, afin d'augmenter la surface réagissante, jusqu'à donner des rubans très minces. Ces rubans sont lavés à l'éther, à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, pour éliminer la graisse et les traces de fer provenant du laminage. Le métal est disposé avec de l'eau dans un ballon ; on y ajoute par portions de l'iode bisublimé ; on chauffe au bain-marie ; un réfrigérant à reflux s'oppose au départ d'iode.

La réaction, lente au début, s'accélère à mesure que se forme de l'iodure qui augmente la solubilité de l'iode ; la chaleur dégagée est suffisante pour provoquer parfois une vive ébullition de la solution.

La liqueur obtenue est filtrée pour la séparer de la petite quantité d'hydroxyde qui s'est déposé, puis additionnée d'HI jusqu'à réaction franchement acide, concentrée à l'ébullition jusqu'à cristallisation abondante, et refroidie. Le sel obtenu est essoré, puis recristallisé dans de l'eau légèrement acidulée par HI, jusqu'à pureté aux réactifs chimiques; enfin il est séché à l'étuve à 140° - 150° .

L'iodure de cadmium existerait, d'après Cohen et Moesveld (40), sous deux formes différentes; l'une serait toujours stable depuis la température ordinaire jusqu'au point de fusion; l'autre, toujours métastable, n'a pas été obtenue à l'état pur par ces auteurs. Ces deux formes se distinguent par leur densité: 5,670 pour la modification stable; moins de 5,21 pour la variété métastable. La densité de mon produit était 5,67, mesurée par la méthode du flacon, avec du toluène.

LE SYSTÈME BINAIRE : EAU, IODURE DE POTASSIUM

Contrairement aux solutions d'iodure de cadmium, les solutions d'iodure de potassium jaunissent à l'air, mais ceci n'influe pas sur la solubilité. En effet, les valeurs obtenues ont été constantes en faisant varier les durées d'agitation de 1 h. 1/2 à 5 heures à 100° , et de 30 minutes à 5 heures à 20° , sans prendre de précautions particulières.

Les résultats obtenus sont en excellent accord avec ceux de Scott et Durham (30), de Hill, Wilson et Bishop (41) et de Kracek (42). Les température et concentration eutectiques ne paraissent avoir été déterminées que par Guthrie (43), en 1875, qui indique les valeurs suivantes: $t^{\circ} = -22^{\circ}$ à -23° ; $c = 51,72$ et $52,07$ o/o. J'ai trouvé, également par mesure directe: $t^{\circ} = -21^{\circ}7$; $c = 51,4$ o/o.

TRAVAUX ANTÉRIEURS RELATIFS AU SYSTÈME TERNAIRE :



Aucune mesure précise de solubilité n'avait été faite dans le système $\text{I}^2\text{Cd} - \text{IK} - \text{H}^2\text{O}$; on avait par contre préparé par voie humide deux combinaisons : $\text{I}^2\text{Cd}, \text{IK}, \text{H}^2\text{O}$ et $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}, 2\text{H}^2\text{O}$.

La première a été signalée par Eder (44) et par Rimbach (34). Rimbach dit avoir obtenu ce sel directement à partir de solutions renfermant les sels simples dans le rapport équimoléculaire, tandis que d'après Eder l'évaporation de ces solutions fournit un dépôt d'iodure de cadmium qui précède celui du sel double. La solubilité de 1.1.1 serait donc congruente d'après Rimbach et non congruente d'après Eder.

Le sel double 1.2.2 a été préparé successivement par Croft (22), Eder (44), Rimbach (34). Tous ces auteurs disent l'avoir obtenu directement, par évaporation de solutions renfermant les sels simples dans le rapport moléculaire 1.2. La solubilité de 1.2.2 doit donc être congruente.

L'existence de ce même sel double en solution (question d'hydratation mise à part) a été démontrée par cryoscopie (Cornec et G. Urbain ; 26), par chaleurs de mélange (Chauvenet, P. Job, G. Urbain ; 45) et par ébullioscopie (Bourion et Rouyer ; 28).

Enfin $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}$ apparaît comme seul composé ternaire sur le diagramme de fusion du couple $\text{I}^2\text{Cd} - \text{IK}$ (Brand ; 46). Il fond à 269° avec production de IK.

ISOTHERME DE 20°

L'isotherme de 20° (fig. 26) est composée de quatre branches ; l'application de la méthode des ensembles et de celle des restes a montré qu'elles correspondent à : I^2Cd (*ab*) ; 1.1.1 (*bc*) ; 1.2.2 (*ce*) ; IK (*ef*). On retrouve donc, à une température peu supérieure à la température ordinaire, les deux

sels doubles anciennement connus, et on n'en trouve pas d'autres.

La figure 26 montre que seul 1.2.2 est à solubilité congruente; 1.1.1 est au contraire décomposé par l'eau avec dépôt d'iodure de cadmium, ce qui confirme les observations d'Eder (44) et infirme celles de Rimbach (34). Il est étonnant que l'abondante cristallisation d'iodure de cadmium

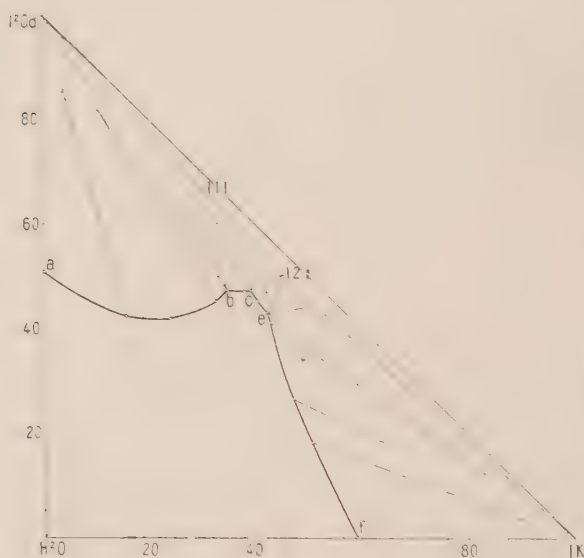


Fig. 26. — Isotherme de 20°.

qui précède celle de 1.1.1 n'ait pas retenu l'attention de Rimbach. En effet, en partant d'une solution contenant une mol.-g. de I^2Cd (366 g. 3 pour une mol.-g. de IK (166 g. 0), il y a dépôt de 143 g. d'iodure de cadmium, occupant un volume apparent nettement supérieur à 25 cm^3 , avant d'atteindre la saturation par rapport à 1.1.1; il subsiste alors 474 g. de solution, dont le volume est 184 cm^3 .

On remarquera la faible étendue des branches des deux

sels doubles, par rapport à celle des deux sels simples. Pour les solutions en équilibre avec les sels doubles, les rapports de l'iodure de potassium à la somme des sels ne varient que de 42,6 o/o à 50,2 o/o.

Le diagramme montre que la solubilité de IK est augmentée par addition d'iodure de cadmium ⁽¹⁾. Inversement, l'introduction de IK dans la solution saturée de I^2Cd ⁽²⁾ provoque d'abord une précipitation du sel à saturation, puis sa redissolution ⁽³⁾.

Ces augmentations de solubilité sont rendues plus sensibles par l'exemple suivant : Si l'on réalise un mélange renfermant 352 g. d'iodure de cadmium et 100 g. d'eau, il reste après saturation à 20°, 268 g. de sel non dissous, soit plus de 80 o/o. Si l'on ajoute alors 294 g. d'iodure de potassium et que l'on agite, la totalité du sel passe en solution.

ISOTHERME DE 100°

L'isotherme de 100° (fig. 27) est composée de quatre branches, comme celle de 20°. Les deux extrêmes (*ab* et *ef*) sont relatives aux sels simples anhydres ; les deux branches intermédiaires (*bc* et *ce*) correspondent à des sels doubles ⁽⁴⁾. La méthode des ensembles montre que les sels doubles sont des types $\text{I}^2\text{Cd}, \text{IK}$ et $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}$, mais leurs degrés d'hydratation restent indéterminés.

La méthode des restes montre que le premier renferme une molécule d'eau ; ce sel double, stable à 20°, l'est donc encore à 100°.

Pour le second, l'analyse thermique montre qu'il y a un point de transition à $81^{\circ}4 \pm 0^{\circ}1$. La méthode des restes n'a

⁽¹⁾ Les ensembles correspondants sont figurés par des points de la droite *f* — I^2Cd .

⁽²⁾ Ensembles figurés par la droite *a* — IK.

⁽³⁾ La redissolution est complète par addition de 20 g. 8 IK à 100 g. de solution primitive.

⁽⁴⁾ Pour plus de clarté elles ont été reproduites à échelle double au centre de la figure 27.

pas permis de fixer avec certitude la formule du sel stable au-dessus de 81° , mais il est certain qu'il est hydraté (deux expériences faites à 82° ont donné l'une $0,6\text{H}_2\text{O}$, l'autre $0,8\text{H}_2\text{O}$).

L'étude de la déshydratation de 1.2.2 a montré également l'existence d'un nouvel hydrate, de formule $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}, 1/2\text{H}_2\text{O}$ (Les paliers de poids observés à 60° et à 70° , dans l'air saturé d'eau à 17° , correspondaient à $0,47$ et $0,48\text{H}_2\text{O}$).



Fig. 27. — Isotherme de 100° .

Nous admettrons qu'il y a identité entre ce composé et celui stable en présence de solutions.

La figure montre que la solubilité des deux sels doubles est non congruente. 1.1.1 est décomposé par l'eau avec formation de I^2Cd comme à 20° ; 1.2.1/2 au contraire abandonne IK dans les mêmes conditions (on se souvient que la solubilité de 1.2.2 est congruente à 20°).

La détermination de la solution constante $\text{I}^2\text{Cd} - 1.1.1$ a été difficile en raison de l'angle très petit ($5''$) que forment les droites joignant le point solution (b) aux points solides (I^2Cd et $1.1.1$). Tant que la composition de la solution cherchée n'était connue que d'une manière approximative, seul un hasard pouvait amener un ensemble à se placer dans l'angle envisagé, et il était impossible de vérifier par un ensemble de composition nettement différente que la solution précédemment obtenue était bien saturée de deux sels. De plus, en raison de la très faible teneur en eau de ces ensembles (environ 5 o/o), une évaporation minime est suffisante pour que le point représentatif de l'ensemble sorte de l'angle envisagé.

J'ai opéré alors par la méthode des additions. Celle-ci n'était applicable qu'en ajoutant un solide de composition voisine de l'un de ceux que l'on supposait être à saturation. Partant d'une solution en équilibre avec un excès de I^2Cd ⁽¹⁾ et de composition voisine de la solution b , j'ai ajouté un mélange de composition $\text{I}^2\text{Cd}.\text{IK}$, jusqu'à constance de densité. Le point solution ainsi obtenu se place bien sur le prolongement de la courbe des solutions constantes $\text{I}^2\text{Cd} - 1.1.1$ (cette vérification est très sensible lorsque les concentrations sont exprimées en molécules-grammes de chacun des sels simples pour un ensemble de 100 mol.-g.).

Les solubilités et les densités des solutions atteignent des valeurs extrêmement grandes. La solution saturée des deux sels doubles contient pour 100 g. d'eau 1874 g. de sels, dont 1100 g. I^2Cd , et 774 g. IK ; sa densité est 3,308. Si l'on mélange ces sels à l'eau à la température ordinaire, ils paraissent à peine humectés; il y a dissolution complète par agitation à 100° . De même, si l'on mélange l'iodure de cadmium seul avec l'eau, il subsiste 975 g. de sel à l'état solide, et l'ensemble constitue une pâte épaisse que l'addition de

(1) L'iodure de cadmium en suspension dans une solution se distingue aisément de tous les autres solides par son aspect nacré.

774 g. d'iodure de potassium transforme en solution limpide

Le diagramme montre que la solubilité de chacun des sels simples est augmentée par addition de l'autre. L'accroissement de solubilité de I^2Cd par addition de IK n'est plus précédé d'une diminution, comme à 20° .

L'iodure de potassium a une densité inférieure à celle de la solution saturée de $1.2.1/2$ et de IK ⁽¹⁾; le sel vient donc flotter à la surface de la solution, et le prélèvement de celle-ci doit se faire à travers un filtre. Celui-ci était constitué par un très petit tampon de coton; il pouvait être détaché de la pipette à l'intérieur même du tube de solubilité, de sorte que la mesure de densité, qui est liée au prélèvement d'un volume connu de solution, ne se trouvait pas faussée.

Enfin, les indices de réfraction des solutions en équilibre avec les sels doubles sont notablement supérieurs à celui du verre dont étaient faits les agitateurs; on s'en apercevait par l'aspect particulier que prenaient ces derniers.

LE SYSTÈME $1.2.n - \text{H}^2\text{O}$.

Les mesures de solubilité de $1.2.n$ dans l'eau montrent que ce sel double n'est recristallisable dans l'eau qu'au-dessous de $76^\circ \pm 1^\circ$. Cette température est inférieure au point de transition entre $1.2.2$ et $1.2.1/2$ ($81^\circ 4$; v. p. 71); la solution correspondant à cet équilibre est donc saturée de IK . L'analyse thermique montre bien que la température de transition n'est pas modifiée par addition de IK .

La courbe de solubilité se termine vers les basses températures par un eutectique binaire à $-27^\circ 5$; la température et la composition de la solution ont été déterminées directement; la solubilité du sel double y est congruente.

Par ailleurs, les courbes de refroidissement des mélanges de $1.2.2$ en excès et d'eau présentent des anomalies vers

(1) Densité de la solution : 3,120. Densité de IK solide : 3,10, extrapolée d'après les mesures de Baxter et Wallace (*J. Ann. Chem. Soc.*, 38 (1916), 263).

— 20^0 ; en opérant avec précautions, celles-ci se réduisent à un palier à -15^03 ; il se produit donc à cette température un changement de phase. Le solide stable au-dessous de -15^03 a été identifié par la méthode des restes, appliquée après addition d'iodure de potassium; les droites solution-reste coupent la droite de congruence du sel double très exactement au point correspondant à $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}, 3\text{H}^2\text{O}$. Cet hydrate est nouveau.

La courbe de solubilité du sel double 1.2.*n* est formée de deux branches. Elle s'étend de l'eutectique binaire 1.2.3 — glace — solution (-27^05 ; G) à 76^0 , température limite de la congruence; la brisure correspondant à la transition entre 1.2.2 et 1.2.3 (L) confirme la valeur, $-15^03 \pm 0^02$, obtenue par analyse thermique. La branche correspondant à 1.2.2 a pu être poursuivie jusqu'à l'eutectique métastable 1.2.2 — glace-solution à -29^03 .

SOLUTIONS CONSTANTES 1.2.*n* — IK.

L'expérience a montré que l'iodure de potassium est susceptible de coexister avec les sels doubles 1.2.*n* à toutes les températures entre l'eutectique et 100^0 . Comme IK reste toujours anhydre⁽¹⁾, les seuls changements de phase que l'on doive attendre sont ceux provenant de la variation d'hydratation de 1.2.*n*. L'analyse thermique montre que le point de transition entre 1.2.1/2 et 1.2.2 reste inchangé par addition d'iodure de potassium; au contraire, celui entre 1.2.2 et 1.2.3 (L; -15^03) est abaissé à $-17^03 \pm 0^02$ (point M).

La concentration en iodure de cadmium, en iodure de potassium, en eau, et les rapports moléculaires de l'iodure de potassium à la somme des sels dissous dans les solutions constantes ont été portés sur la figure 28. Les brisures M et Q confirment les résultats obtenus par analyse thermique. Par ailleurs, l'intersection de la courbe des rapports avec la

(1) Vérifié par un reste à -26^07 .

droite de congruence des sels doubles 1.2 (figurée en traits interrompus) indique la limite supérieure de congruence de 1.2 2, égale à 76° . Enfin 1.2.3 étant toujours recristallisable dans l'eau, l'équilibre en présence de glace (H) correspond à un eutectique ternaire. On a :

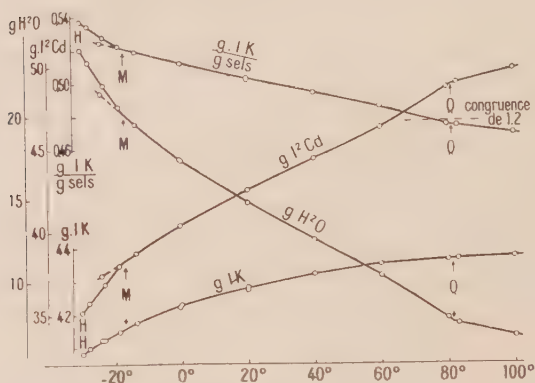
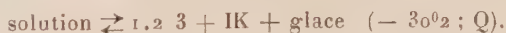


Fig. 28. — Solutions constantes 1.2.n — IK.

SOLUTIONS CONSTANTES I²Cd, nH²O — 1.1.1.

L'existence de solutions saturées de I²Cd et de 1.1.1 à 100° et à 20° fait prévoir celle d'une série de solutions analogues s'étendant à travers tout cet intervalle de température; l'expérience confirme cette prévision.

L'analyse thermique portant sur des mélanges de I²Cd, de 1.1.1 et d'eau a montré l'existence de deux points d'arrêt; le premier à $-10^{\circ}9 \pm 0^{\circ}1$ dérive du point de transition entre I²Cd et I²Cd, 4H²O par addition d'iodure de potassium; l'autre à $-19^{\circ}3$ correspond à la solidification complète des mélanges.

L'expérience a montré que la série des solutions saturées à la fois d'iodure de cadmium et de 1.1.1 se prolonge jus-

qu'à $-19^{\circ}3$ (C) ⁽¹⁾; les concentrations de ces solutions sont représentées par la figure 29. Ces courbes présentent des brisures aux environs de $-10^{\circ}9$ (D); il y a donc une solution en équilibre avec I^2Cd , $\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ et I. I. I. .

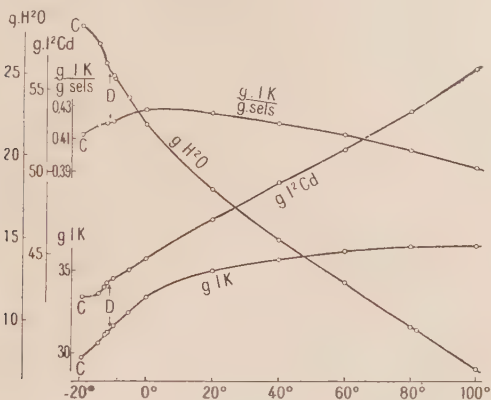


Fig. 29. — Solutions constantes $\text{I}^2\text{Cd}, n\text{H}^2\text{O} - \text{I. I. I.}$.

D'autre part, en raison de la solubilité non congruente de I. I. I. , la congélation des mélanges de I^2Cd , de I. I. I. et d'eau correspond non à un eutectique ternaire, mais à un point de transition en présence de glace, conformément à la réaction :



ISOTHERME DE 0°

L'isotherme de 0° , réduite à sa partie centrale, est représentée par la figure 30. Les branches relatives aux sels doubles ont été tracées en entier; celles des sels simples sont simplement amorcées.

L'isotherme est composée de cinq branches. Quatre d'entre

⁽¹⁾ Des restes, séparés dans des solutions très voisines de celles que je supposais saturées de ces sels, ont indiqué : I. I. I. à $-18^{\circ}7$ et à 0° ; $\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ à $-14^{\circ}4$ et $-14^{\circ}6$; I^2Cd à 0° ; la présence de ce sel se reconnaissait d'ailleurs facilement par son aspect nacré.

elles sont relatives aux solides que l'on a déjà rencontrés à 20° : I^2Cd ; 1.1.1 (*bc*) ; 1.2.2 (*de*) ; IK. La cinquième (*cd*) s'intercale entre les branches de 1.1.1 et de 1.2.2 ; elle représente des solutions saturées d'un sel double nouveau. Sa composition n'a pu être déterminée à 0° ; elle l'a été à température plus basse, et l'on doit attribuer à ce sel la formule $2I^2Cd$, $3IK$, $4H^2O$ (2.3.4).

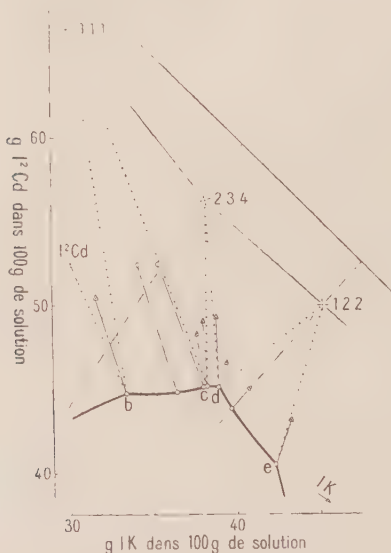


Fig. 30. — Isotherme de 0°.

La branche de 2.3.4 à 0° a une étendue extrêmement faible : les concentrations en iodure de cadmium sont pratiquement constantes ; celles en iodure de potassium ne varient que de 38,2 à 38 g. g IK dans 100 g. de solution.

On remarquera que la droite de congruence de 2.3.4 coupe l'isotherme en un point de la branche relative à I^2Cd . On se trouve donc en présence d'un cas analogue à celui de la décomposition du bromure 2.1.1 par l'eau aux températures comprises entre 55°6 et 57°6 (cf. p. 58) ; lorsqu'on

traite 2.3.4 par de l'eau en quantité croissante, on a successivement les équilibres suivants :



DOMAINE D'EXISTENCE DE 2.3.4

Conformément à la règle d'hydratation, le sel double 2.3.4, compris entre 1.1.1 et 1.2.2, doit disparaître par élévation de température, en donnant lieu à l'équilibre (stable ou métastable) :

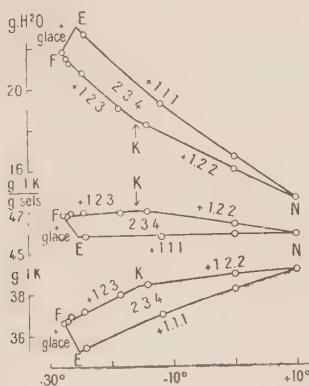
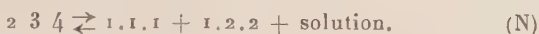
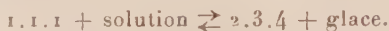


Fig. 31. — Domaine de 2.3.4.

L'analyse thermique de mélanges de 2.3.4 en excès et de solution a donné des paliers à $10^04 \pm 0^01$. Cette température est confirmée par l'intersection des courbes représentant les solutions constantes 1.1.1 — 2.3.4 et 2.3.4 — 1.2.2 (fig. 31). La réaction (N) écrite plus haut correspond donc bien à un équilibre stable.

D'autre part, les solutions constantes 1.1.1 — 2.3.4 peuvent être suivies jusqu'à -25^03 , température à laquelle la

glace devient stable dans ces solutions (E). La solubilité de 2.3.4 étant non congruente avec formation de 1.1.1, ce point est un point de transition en présence de glace, conformément à la réaction :



Des déterminations des phases solides aux environs de cette série de solutions constantes indiquent 1.1.1 à $-24^{\circ}3$, $-20^{\circ}1$ et 0° ; 2.3.4 à $-24^{\circ}4$, $-23^{\circ}9$ et 0° ⁽¹⁾; elles montrent donc qu'il ne se forme pas de solide intermédiaire entre 1.1.1 et 2.3.4.

Le domaine de 2.3.4 est limité de l'autre côté par les solutions constantes 2.3.4 — 1.2.n. L'analyse thermique montre que le point de transition entre 1.2.2 et 1.2.3 ($-15^{\circ}3$) est abaissé par addition d'iodure de cadmium jusqu'à $-15^{\circ}8 \pm 0^{\circ}2$ (point K), et que l'eutectique binaire 1.2.3 — glace — solution ($-27^{\circ}5$) est abaissé dans les mêmes conditions jusqu'à $-27^{\circ}7 \pm 0^{\circ}1$ (point F). La température trouvée pour le point K est confirmée par les intersections des courbes représentant les solutions constantes 2.3.4 — 1.2.2 et 2.3.4 — 1.2.3 (fig. 31) ⁽²⁾.

SOLUTIONS CONSTANTES 1.1.1 — 1.2.n

Par suite de la disparition de 2.3.4 au-dessus de $10^{\circ}4$ (N), 1.1.1 coexiste avec 1.2.2 en présence de solutions (voir fig. 26).

Par ailleurs, l'analyse thermique montre que le point de transition entre 1.2.2 et 1.2.1/2 ($81^{\circ}4$) est abaissé par addition d'iodure de cadmium jusqu'à $76^{\circ}3 \pm 0^{\circ}1$. Comme il existe à 100° une solution saturée à la fois de 1.1.1 et de

⁽¹⁾ La solution correspondante est métastable; la droite solution-ensemble n'a pas été représentée sur l'isotherme de 0° (fig. 30).

⁽²⁾ Les courbes représentant les concentrations en iodure de cadmium sont pratiquement confondues; elles n'ont donc pas été représentées.

1.2.1/2, on est en droit de penser que la température de $76^{\circ}3$ correspond à l'équilibre :



L'expérience montre qu'il existe en effet des solutions saturées de 1.1.1 et de 1.2.1/2 ou de 1.2.2 dans tout l'in-

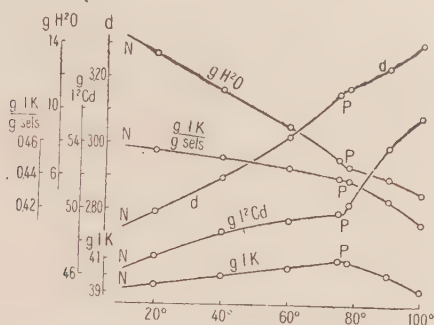


Fig. 32. — Solutions constantes 1.1.1 — 1.2.n.

tervalle de température compris entre $10^{\circ}4$ et 100° ; les intersections des courbes représentant ces deux séries (fig. 32; point P) ont bien lieu pour la température déterminée par analyse thermique.

SOLUTIONS CONSTANTES NON ÉTUDIÉES

Comme pour les systèmes précédents, je n'ai pas étudié les séries de solutions constantes saturées simultanément de deux hydrates d'un même sel, ou d'un sel et de glace. Les raisons en ont été données plus haut, p. 31.

REPRÉSENTATIONS D'ENSEMBLE

1° Surface de cristallisation. — La figure 33 est une perspective cavalière de la surface de cristallisation, pour les températures comprises entre les eutectiques et 100° . Cette

surface montre neuf domaines. Les intersections des nappes trois par trois déterminent 15 points qui représentent des équilibres stables, invariants sous pression atmosphérique.

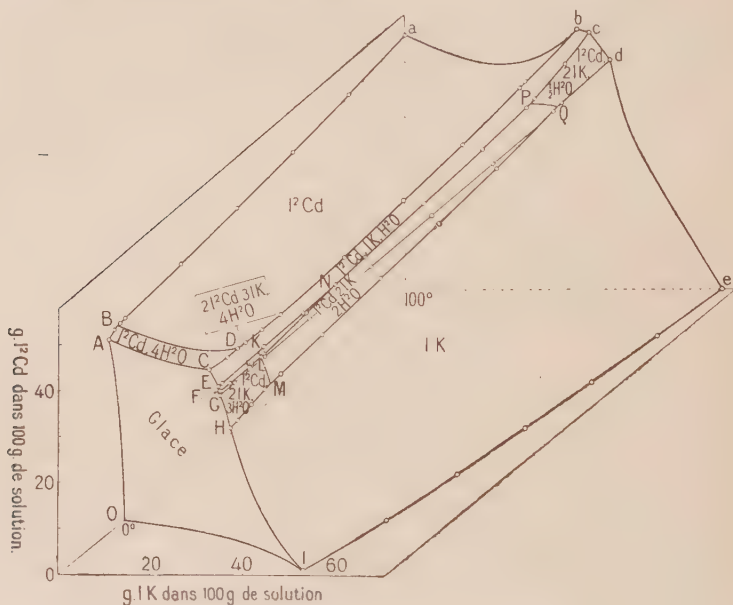


Fig. 33. — Surface de cristallisation.

Dans deux cas le domaine d'un sel double est compris entre ceux de deux sels dont l'hydratation globale est égale à la sienne. Ce sont :

- 1.1.1 ayant comme voisins I^2Cd et 1.2.2
- 2.3.4 ayant comme voisins 1.1.1 et 1.2.3

On remarquera que les limites des domaines correspondants sont sensiblement parallèles.

Mais les limites du domaine de 1.1.1 sont encore sensiblement parallèles lorsque ce sel double est entouré par 2.3.4 et par l'iodure de cadmium anhydre ou hydraté, l'hydratation globale de ces sels étant pourtant supérieure à

la sienne. Il y a donc exception à la deuxième forme de la règle d'hydratation. Par ailleurs j'ai vérifié (voir pp. 77 et 80) qu'il n'intervient pas de solide intermédiaire entre $I^2Cd, 4H^2O$ et 1.1.1 ou entre 1.1.1 et 2.3.4.

2° Diagramme faisant abstraction de l'eau. — Le diagramme obtenu en portant en ordonnées les températures et en abscisses les rapports moléculaires $\frac{IK}{IK + I^2Cd}$, est représenté par la figure 34. En raison de l'étroitesse des domaines

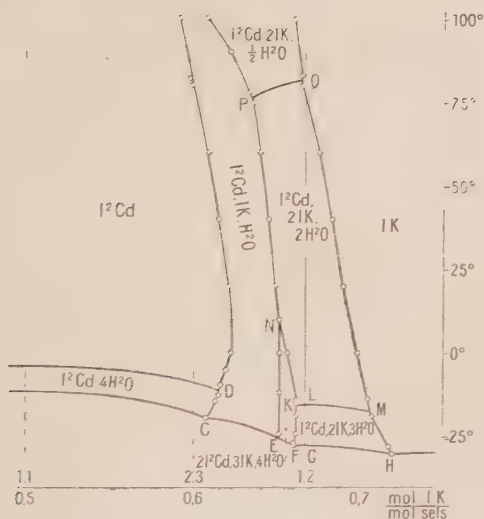


Fig. 34.

relatifs aux sels doubles, seule la partie centrale du diagramme a été figurée.

Les droites de congruence relatives aux sels doubles 1.1, 2.3 et 1.2 ont été tracées en traits continus ou interrompus, suivant qu'elles se trouvent à l'intérieur ou à l'extérieur des domaines des sels doubles correspondants.

On voit que la solubilité de 1.2.3 est toujours congruente;

que 1.2.2 est recristallisable dans l'eau au-dessous de 76° ; et que 1.2.1/2 est toujours décomposé par l'eau avec formation de IK solide.

De même 1.1.1 traité par de l'eau donne soit $\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ (aux basses températures), soit I^2Cd (aux températures plus élevées). Enfin 2.3.4 est à solubilité non congruente; le diagramme montre que son traitement par l'eau fournit 1.1.1, qui est décomposé à son tour avec dépôt de $\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ ou de I^2Cd , par addition d'une quantité d'eau plus grande.

L'extrapolation des limites du domaine de 1.1.1 montre que ce sel double, sauf modification de phase, doit disparaître à 111° environ. Il y a lieu de remarquer qu'en étudiant le système binaire $\text{I}^2\text{Cd} - \text{IK}$, Brand (46) n'a pas obtenu $\text{I}^2\text{Cd}, \text{IK}$, mais seulement le sel double $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}$; son eutectique avec I^2Cd est remarquablement bas : 185° .

3^o Projections sur le plan des concentrations. — a) *Isothermes aux températures inférieures à 20° .* — La figure 35 représente la partie centrale des isothermes, pour les températures inférieures à 20° . Elles ont été obtenues souvent par interpolation; les branches de glace résultent d'une extrapolation de quelques mesures cryoscopiques réunies dans le tableau de nombres.

On remarquera :

1^o L'apparition, par abaissement de température au-dessous de $-15^{\circ}3$, d'une branche relative à 1.2.3 au milieu de celle qui appartient à 1.2.2. Les solutions saturées de 1.2.2 et de 1.2.3 font partie de deux séries qui se raccordent à $-15^{\circ}3$ et qui se terminent respectivement à $-15^{\circ}8$ (solutions les plus riches en iodure de cadmium) et à $-17^{\circ}3$ (solutions les plus riches en iodure de potassium).

2^o Par abaissement de température, la coexistence $\text{I}^2\text{Cd}, 4\text{H}^2\text{O}$ -glace (isotherme de $-18^{\circ}5$) est remplacée par la coexistence 1.1.1-glace (isotherme de $-22^{\circ}5$), puis par 2.3.4-glace ($-26^{\circ}5$); enfin l'isotherme de $-27^{\circ}6$ montre

l'existence de deux domaines de solutions non saturées ; l'un et l'autre sont sans contact avec les côtés du triangle de référence.

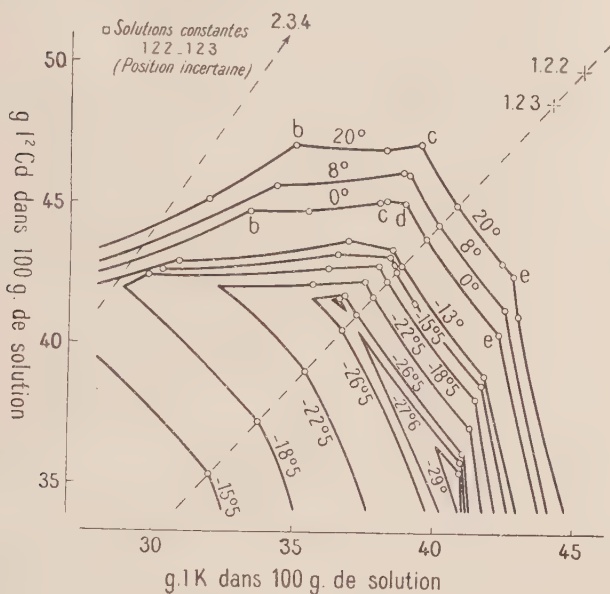


Fig. 35. — Isothermes.

b) *Solutions constantes*. — La figure 36 représente une partie du diagramme obtenu par projection de la surface de cristallisation sur la base du prisme. Seuls les domaines relatifs aux sels doubles y ont été représentés en entier ; ceux des sels simples et de la glace sont au contraire tronqués.

Les chemins de cristallisation tracés sur les domaines permettent d'étudier le refroidissement des solutions. Dans le cas où le solide formé est soustrait à toute action ultérieure de la solution, la cristallisation se termine soit en F, soit en H.

On remarquera plus particulièrement que les solutions

CINQUIÈME PARTIE

Résultats numériques.

Les concentrations des solutions saturées ont été exprimées d'une part en grammes de sels anhydres contenus dans 100 g. de solution, d'autre part en molécules de sel pour un total de 1000 molécules de sels et d'eau.

Les signes conventionnels utilisés dans le tableau ont les significations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} R_g &= \frac{g. \text{XK} \cdot 100}{g. \text{X}^2\text{Cd} + g. \text{XK}} \\ R_m &= \frac{\text{mol. XK} \cdot 100}{\text{mol. X}^2\text{Cd} + \text{mol. XK}} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{X désignant les éléments Cl,} \\ \text{Br et I.} \end{array}$$

(*m*) = solution métastable,

* = valeur interpolée.

G = Glace.

Cl₄ = Cl²Cd, 4H²O.

Cl_{2 1/2} = Cl²Cd, 2 1/2 H²O.

Cl₁ = Cl²Cd, H²O.

Br₄ = Br²Cd, 4H²O.

Br₀ = Br²Cd.

I₄ = I²Cd, 4H²O.

I₀ = I²Cd.

Les sels doubles ont été désignés en abrégé par les facteurs relatifs au sel de cadmium, au sel de potassium et à l'eau, se succédant dans l'ordre indiqué ; ainsi 3 1.4 représentera, suivant le tableau considéré, les composés 3Cl²Cd, ClK, 4H²O ou 3Br²Cd, BrK, 4H²O.

Pour distinguer les valeurs pondérales obtenues par différence, de celles résultant directement d'un dosage chimique, celles-ci ont été marquées d'un point.

ÉQUILIBRES DANS LE SYSTÈME : $\text{Cl}^2\text{Cd} - \text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$. — *Systèmes binaires.*

t	Densité	Solubilité en		Phases solides	t_0	Densité	Solubilité en		Phases solides
		g.	mol.				g.	molécules	
$\text{Cl}^2\text{Cd} - \text{H}^2\text{O}$									
C	10° 2	—	69,0	G + Cl ^I	—	—	19,6	16,65	G + I. I. I
(m)	7 2	—	73,5	Cl ^I ·2Cd,	0	1,196	21,0	18,25	17,9
B*	3 3	—	80,5	4H ² O	12 5	1,238	25,2	23,0	22,5
	5 6	—	76,5	Cl ^I + Cl ^{2I} /2	25	1,283	29,7	28,65	27,85
	3 3	—	78,1		32 5	1,309	32,3	32,25	31,25
	0	1,635	46,3		33 5	1,313	32,65	32,75	31,7
	12 5	1,699	47,3	Cl ² Cd,	36 6	1,324	33,5	34,0	32,9
	25	1,778	50,75	2 1/2 H ² O	37 5	1,328	34,05	34,85	33,65
	32 5	1,820	54,65		45	1,349	36,2	38,15	36,75
	33 5	1,836	56,95		60	1,391	40,3	44,8	42,85
A*	33 8	1,837	57,3	Cl ² /2 + Cl ^I	80	1,444	45,45	55,0	52,15
	37 5	1,836	57,4		100	1,494	50,3	66,1	62,0
	45	1,830	57,5						
	60	1,820	57,7	Cl ² Cd, H ² O					
	80	1,816	58,35						
	100	1,821	59,55						
$\text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$									
0	—	21,85	63,2		60 5	—	43,7	28,2	25,35
25	1,179	26,45	79,9		75	—	46,4	31,35	27,85
50	1,194	30,0	94,0	ClK	85	—	48,3	33,75	29,75
75	1,203	33,15	107,0		100	—	51,1	37,6	33,7
100	1,211	35,7	118,3						

(1) En molécules de sel double pour un ensemble de 1 000 molécules.

(2) En molécules de Cl^2Cd , pour un ensemble de 1 000 molécules.

$\text{Cl}^2\text{Cd} - \text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$. — SYSTÈME TERNAIRE. — a) Solutions constantes.

	t°	Densité	Concentrations				Phases solides		
			en grammes		en molécules				
			Cl ² Cd	ClK	R _g	Cl ² Cd		ClK	R _m
G (m) F*	— 10° 3	—	43,2	0,26	0,6	69,8	1,0	1,5	Cl ² Cd, 4H ² O + 3.1.4 + glace
	— 7 2	—	44,9	0,20	0,45	74,3	0,8	1,1	Cl ² Cd, 4H ² O + 3.1.4
	— 3 3	—	47,0	0,24	0,5	80,5	1,0	1,2	Cl ² Cd, 4H ² O + Cl ² Cd, 2 1/2 H ² O
	— 5 7	—	45,8	0,18	0,4	76,9	0,8	1,0	Cl ² Cd, 4H ² O + Cl ² Cd, 2 1/2 H ² O [+ 3.1.4
	0	1,639	47,4	0,19	0,35	81,6	0,8	1,0	Cl ² Cd, 2 1/2 H ² O + 3.1.4
E*	25	1,783	54,7	0,16	0,3	106,5	0,9	0,8	Cl ² Cd, 2 1/2 H ² O + 3.1.4
	32	1,830	56,9	0,15	0,3	115,1	0,8	0,7	Cl ² Cd, 2 1/2 H ² O + Cl ² Cd, H ² O + 3.1.4
	33 7	1,843	57,4	0,18	0,3	117,2	0,8	0,6	Cl ² Cd, 2 1/2 H ² O + Cl ² Cd, H ² O + 3.1.4
	35	1,841	57,5	0,43	0,75	117,6	0,9	0,8	Cl ² Cd, H ² O + 3.1.4
	50	1,834	57,6	1,45	2,45	118,4	2,2	1,8	Cl ² Cd, H ² O + 3.1.4
	75	1,844	58,3	2,75	4,4	133,8	7,6	5,8	Cl ² Cd, H ² O + 3.1.4
	90	1,869	59,2	4,1	6,5	130,5	14,9	10,3	Cl ² Cd, H ² O + 3.1.4
	100	1,901	59,9	4,1	6,5	137,4	23,2	14,5	Cl ² Cd, H ² O + 3.1.4
I	— 5 8	—	30,05	2,75	8,4	41,7	9,4	18,4	3.1.4 + 1.1.1 + glace
	0	1,301	31,5	3,1	8,9	44,6	10,7	19,4	3.1.4 + 1.1.1
H*	11	1,434	34,15	3,7	9,8	50,6	13,5	21,0	3.1.4 + 1.1.1
	25	1,478	37,45	4,45	10,6	58,6	17,1	22,6	3.1.4 + 1.1.1 + 1.1.0
	28 8	1,503	38,3	4,8	11,1	60,9	18,5	23,4	3.1.4 + 1.1.1 + 1.1.0
	32	1,516	39,05	4,9	11,15	62,9	19,4	23,6	3.1.4 + 1.1.1 + 1.1.0
	50	1,593	43,6	5,45	11,1	75,8	23,2	23,5	3.1.4 + 1.1.0
	75	1,715	50,3	5,85	10,5	98,5	28,3	22,3	3.1.4 + 1.1.0
	100	1,874	57,8	5,9	9,2	130,8	32,7	20,0	3.1.4 + 1.1.0

Cl²Cd — ClK — H²O. — SYSTÈME TERNAIRE. — a) Solutions constantes (Suite).

	t°	Densité	Concentrations					Phases solides	
			en grammes		en molécules				
			Cl ² Cd	ClK	R _η	Cl ² Cd	ClK		R _m
N	— 8° 1	—	4,0	15,7	79,8	4,65	45,0	90,7	Glace + 1.1.1 + 1.4.0
	0	1,176	5,05	17,5	77,6	6,0	51,5	89,5	1.1.1 + 1.4.0
	11	1,206	6,8	19,6	74,3	8,4	59,9	87,7	
M*	12 4	1,212	7,0	20,0	74,1	8,8	61,5	87,5	1.1.1 + 1.1.0 + 1.4.0
	14	1,215	7,3	20,25	73,6	9,2	62,7	87,3	1.1.0 + 1.4.0
	25	1,250	9,35	22,1	70,3	12,3	71,4	85,3	
	31	1,268	10,45	23,1	68,8	14,1	76,4	84,5	
	50	1,328	14,35	25,8	64,3	20,9	92,4	81,6	
	65	1,377	17,5	27,6	61,2	27,3	105,6	79,5	1.1.0 + 1.4.0
	75	1,410	19,8	28,6	59,1	32,2	114,4	78,0	
	85	1,443	22,0	29,45	57,2	37,4	123,1	76,7	
	100	1,491	25,2	30,6	54,8	45,7	136,6	74,9	
	P	— 10 7	—	0,45	19,65	97,8	0,50	56,0	99,1
0		1,161	0,6	21,95	97,25	0,75	64,1	98,85	1 4.0 + ClK
25		1,193	1,3	26,5	95,3	1,65	81,4	98,05	
50		1,223	2,7	30,15	91,85	3,55	97,5	96,5	
75		1,259	5,1	32,55	85,55	7,2	113,1	94,05	
100	1,303	8,6	35,35	80,2	12,9	130,6	91,0		

$\text{Cl}^2\text{Cd} - \text{ClK} - \text{H}^2\text{O}$. — b) Solutions ternaires saturées d'un seul solide.

ϑ°	Densité	Concentrations en grammes		Phase solide	ϑ°	Densité	Concentrations en grammes		Phase solide
		Cl^2Cd	ClK				Cl^2Cd	ClK	
— 7° 8	—	41,6	0,35	3.1.4	50°	1,579	42,8	5,6	1.1.0
— 6 2	—	0,9	19,15	1.4.0		1,312	13,0	26,1	1.4.0
— 5 7	—	4,4	15,5	1.1.1		1,151	3,30	29,55	
— 3 7	—	28,5	3,05						
0	1,603	45,5	0,2	3.1.4	100	—	58,8	3,55	3.1.4
	1,433	35,25	1,57			1,881	58,6	5,0	
	1,352	28,65	3,45			1,878	58,3	5,5	
	1,337	27,25	3,75						
	1,368	21,8	4,5						
	1,167	7,85	10,05	1.1.1		—	51,45	7,8	
	1,169	5,15	16,5			—	39,4	12,75	
	1,172	4,75	17,6			—	27,5	21,7	1.1.0
	1,154	1,9	19,3	1.4.0		—	25,25	29,8	
25	1,722	52,1	0,29			—	23,7	30,7	
	1,571	44,05	1,33	3.1.4		1,415	19,55	31,6	1.4.0
	1,496	38,5	3,65						
	1,457	35,3	4,96	1.1.1		—	10,15	34,45	ClK
	1,340	9,67	20,6	1.1.0		1,275	6,4	35,25	

ÉQUILIBRES DANS LE SYSTÈME : $\text{Br}^2\text{Cd} - \text{BrK} - \text{H}^2\text{O}$. — *Systèmes binaires.*

	t°	Densité	Solubilité en		Phases solides		t°	Densité	Solubilité en		Phases solides	
			g.						molécules			
			mol.						(¹)	(²)		
<i>Br²Cd — H²O</i>												
A	— 4 ^o 4	—	32,90	31,4	G + Br ⁴	*	25 ^o	—	60,25	28,4	{ 3. 1. 4	
	0	1,441	31,00	35,9	{ Br ² Cd, 4H ² O }		35	1,968	63,2	32,0		29,2
	25	1,775	52,9	69,1			45	2,001	64,9	34,4		31,2
	32 5	1,904	57,85	83,3								
	B*	36 0	1,974	60,3			91,3	{ Br ⁴ + Br ⁰ }				
38		1,971	60,3	91,4	{ Br ² Cd }							
45		—	60,35	91,5								
60		1,949	60,45	91,9								
75		1,938	60,8	93,1								
100	1,928	61,65	96,2		F	— 9 3	—	50,2	44,4	42,5	{ G + 1.1.1	
					0	1,720	53,8	50,85	48,4	46,4		
					25	1,881	61,5	68,6	64,2	62,2		{ 1. 1. 1
					35	1,942	64,2	76,3	70,9	78,1		
					45	2,003	66,75	84,65	78,1	85,5		
					55	2,064	69,15	93,5	87,1	85,5	{ 1.1.1 + 1.1.0	
					57 3	2,077	69,6	95,4	87,1	92,0		
					65	2,111	71,0	101,3	92,0	98,2		
					75	2,151	72,65	108,9	98,2	101,3	{ 1.1.0	
					80	2,172	73,4	112,7	101,3	115,0		
					100	2,254	76,45	129,9	115,0	129,9		
<i>BrK — H²O</i>												
Q	— 12 5	—	31,27	64,4	G + BrK	M*						
	25	1,379	40,65	94,0	{ BrK }							
	50	—	44,85	109,6								
	75	—	48,3	123,9								
	100	1,465	51,2	137,2								

(1) En molécules de sel double, pour un ensemble de 1 000 molécules.

(2) En molécules de BrK, pour un ensemble de 1 000 molécules.

Br²Cd — BrK — H²O. — SYSTÈME TERNAIRE. — a) Solutions constantes.

<i>t</i> ^o	Densité	Concentrations						Phases solides
		en grammes		en molécules				
		Br ² Cd	BrK	R _g	Br ² Cd	BrK	R _m	
E	—	35,5	14,8	29,4	43,3	41,3	48,8	Glace + Br ² Cd, 4H ² O + 1.1.1
	9°4	40,0	14,1	26,0	52,3	42,0	44,6	
	0	1,744						
	6 5	1,805	13,45	23,7	59,2	42,2	41,6	Br ² Cd, 4H ² O + 1.1.1
	13	1,872	12,75	21,6	67,0	42,1	38,6	
D*	15 2	1,896	12,5	20,8	69,8	42,0	37,6	Br ⁴ + 3.1.4 + 1.1.1
	18	1,901	11,05	18,4	71,7	37,1	34,1	
	25	1,929	7,5	12,1	78,5	25,7	24,6	Br ² Cd, 4H ² O + 3.1.4
	32 5	52,7	4,5	7,3	90,0	16,15	15,2	
	35 0	59,2	3,7	5,8	94,2	13,5	12,5	Br ⁴ + Br ⁰ + 3.1.4
	37	58,9	4,3	6,8	94,3	15,65	14,3	
C*	45	57,7	7,05	10,9	95,1	20,55	21,8	
	52 5	56,6	10,35	15,4	97,6	40,8	29,5	Br ² Cd + 3.1.4
	56	55,8	12,5	18,3	99,1	50,7	33,9	
	57 6	55,5	13,5	19,6	100,0	55,7	35,8	Br ² Cd + 3.1.4 + 2.1.1
	60	55,2	14,3	20,5	100,6	59,5	37,1	
H*	70	54,4	17,0	23,8	103,5	73,9	41,7	Br ² Cd + 2.1.1
	80	53,7	19,65	26,8	107,1	89,7	45,6	
	86	53,5	21,1	28,2	109,9	99,1	47,4	Br ² Cd + 2.1.1 + 1.1.0
	90	53,5	21,6	28,8	111,6	103,2	48,0	
	90	53,4	23,1	30,2	115,9	114,7	49,7	Br ² Cd + 1.1.0
	100	53,4	23,1	30,2	115,9	114,7	48,0	
	110	53,5	24,35	31,3	120,2	125,3	51,0	

Br²Cd — BrK — H²O. — SYSTÈME TERNAIRE. — a) Solutions constantes (Suite).

	t°	Densité	Concentrations				Phases solides			
			en grammes		en molécules					
			Br ² Cd	BrK	R _g	Br ² Cd		BrK	R _m	
I *	18°0	1.911	47,8	12,9	21,2	71,3	43,9	38,1	3.1.4 + 1.1.1	
	25 0	1.947	48,7	13,7	22,0	75,1	48,4	39,2		
	35 0	2.007	50,0	15,0	23,1	81,5	56,1	40,8		
	45 0	2.067	51,5	15,9	23,6	88,7	62,8	41,5		
	50 0	2.099	52,2	16,4	23,9	92,6	66,7	41,9		
	52 1	2.111	52,5	16,6	24,0	94,2	68,1	42,0		3.1.4 + 2.1.1 + 1.1.1
	54 5	2.115	53,7	15,25	22,1	96,3	62,5	39,4		
L *	56 0	2.123	54,6	14,4	20,9	98,2	59,2	37,6	3.1.4 + 2.1.1	
	56 0	2.117	51,8	18,0	25,8	94,3	74,9	44,3		
	56 7	2.118	51,7	18,25	26,1	94,8	77,1	44,9	2.1.1 + 1.1.1	
	60 0	2.131	51,9	18,55	26,4	95,9	78,5	45,0		
	70 0	2.165	52,5	19,6	27,2	101,0	86,3	46,1	2.1.1 + 1.1.0	
	80 0	2.201	53,1	20,5	27,9	106,5	94,3	47,0		
	P	-18 1	—	29,0	33,0	53,3	42,7	111,3	72,3	Glace + 1.1.1 + BrK
0		2.011	33,7	35,7	51,5	58,4	141,5	70,8		
N *	12 0	2.108	36,0	37,1	50,7	68,3	161	70,2	1.1.1 + BrK	
	20 0	2.163	37,5	37,6	50,1	74,9	172,0	69,7		
	22 9	2.185	38,1	37,7	49,8	77,8	176	69,4	1.1.1 + 1.1.0 + BrK	
	25 0	2.194	38,3	37,9	49,7	78,8	178	69,5		
	50 0	2.291	40,5	39,2	49,2	92,5	205,5	69,0	1.1.0 + BrK	
	75 0	2.373	42,4	40,1	48,6	106,5	230,5	68,4		
	100 0	2.446	44,1	40,9	48,1	121,0	257	68,0		

$\text{Br}^2\text{Cd} - \text{BrK} - \text{H}^2\text{O}$. — b) *Solutions ternaires saturées d'un seul solide (Valeurs choisies).*

t°	Densité	Concentrations en grammes		t°	Densité	Concentrations en grammes		Phase solide
		Br^2Cd	BrK			Br^2Cd	BrK	
0°	1,585	37,9	7,7	100°	2,200	48,8	27,6	I. I. O
	1,708	34,1	20,2		2,190	46,5	30,3	
	1,989	33,5	35,1		2,207	44,7	33,3	
	1,669	21,0	34,6		2,321	43,6	38,1	
	1,502	12,25	34,45		2,324	41,4	40,8	
25	1,892	52,6	0,0	— 16 8	1,949	29,6	42,2	BrK
	1,928	51,0	9,7		1,636	12,8	47,0	
	1,936	49,7	11,8		—	—	—	
	1,869	37,8	25,0		—	—	—	
	2,093	37,3	35,5		—	—	—	
54 5	1,717	21,4	37,9	— 12 0	—	—	—	Glace
	1,527	10,65	39,05		—	—	—	
	2,088	56,8	10,2		—	—	—	
	2,119	52,6	16,9		—	—	—	
	2,168	54,8	15,9		—	—	—	
70 0	2,163	53,4	18,2	— 9 2	—	—	—	
	2,144	50,9	21,0		—	—	—	
100	1,998	58,3	7,0	— 4 5	—	—	—	
	2,106	55,3	15,2		—	—	—	

ÉQUILIBRES DANS LE SYSTÈME : $I^2Cd - IK - H^2O$. — *Systèmes binaires.*

t^0	Densité	Solubilité en		Phases solides	t^0	densité	Solubilité en		Phases solides
		g.	mol.				g.	molécules	
$I^2Cd - H^2O$									
A (m) B	— 5° 3	42,05	34,45	G + I_4	— 27° 5	—	77,9	83,4	G + 1.2.3
	— 3° 5	43,35	36,25	$I^2Cd, 4H^2O$	— 23° 3	—	79,2	89,6	1.2.3
	— 2° 0	44,4	37,8	$I_4 + I_5$	— 15° 3	—	81,3	99,7	1.2.3 + 1.2.2
	— 2° 9	43,75	36,75		— 29° 3	—	78,8	87,6	G + 1.2.2
	— 1° 8	43,85	37,9		— 19° 1	—	80,65	97,1	
	0	44,05	37,3		— 14° 3	—	81,45	101,6	
	20	45,85	40,0	I^2Cd	0	2,638	83,45	116,0	
	40	47,95	43,35		20	2,736	85,75	134,2	
	60	50,1	47,1		40	2,825	87,8	156,6	
	80	52,6	51,8		60	2,923	89,9	186,4	
	100	55,55	57,9		76	3,000	91,7	222	
$IK - H^2O$									
I	— 21° 7	51,35	102,8	IK					
	0	1,667	121,6						
	20	1,716	135,9						
	40	1,747	148,7						
	60	1,773	160,3						
	80	1,795	171,5						
100	1,819	182,9							

(¹) En molécules de sel double, pour un ensemble de 1.000 moléc.

(²) En molécules de I^2Cd , pour un ensemble de 1.000 molécules.

(1) En molécules de sel double, pour un ensemble de 1.000 molécules.

(2) En molécules de I^2Cd , pour un ensemble de 1.000 molécules.

	t^0	Densité	Concentrations						Phases solides
			en grammes			en molécules			
			I^2Cd	IK	R_g	I^2Cd	IK	R_m	
C	—	19° 3	42,4	29,75	41,25	62,8	97,3	60,8	Glace + $\text{I}^2\text{Cd} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ + 1.1.1
	—	14 3	42,6	30,6	41,8	65,1	103,1	61,3	$\text{I}^2\text{Cd} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ + 1.1.1
	—	11 7	43,2	31,25	41,95	68,5	109,2	61,5	$\text{I}^2\text{Cd} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ + 1.1.1
	—	10 9	43,35	31,4	42,0	69,3	110,7	61,5	$\text{I}^2\text{Cd} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ + 1.1.1
	—	9 85	43,5	31,65	42,05	70,4	113,0	61,6	
D*	—	—	44,05	32,45	42,45	74,2	120,7	61,9	
	—	—	44,7	33,4	42,75	79,4	130,8	62,2	
	—	—	47,1	35,0	42,65	96,4	157,8	62,1	
	—	2,420	49,4	35,7	41,95	114,6	182,7	61,5	I^2Cd + 1.1.1
	—	2,575	51,4	36,25	41,3	134,6	209,5	60,9	
	—	2,706	53,9	36,5	40,4	163,1	244	59,9	
	—	2,836	56,4	36,6	39,35	201	288	58,9	
	—	2,982	41,7	35,25	45,8	71,9	132,2	65,1	Glace + 1.1.1 + 2.3.4
	—	—	41,9	35,4	45,8	72,0	134,4	65,1	
	—	—	43,7	37,0	45,85	84,5	157,8	65,1	1.1.1 + 2.3.4
E*	—	11 8	45,15	38,2	45,85	96,6	180,2	65,1	
	—	0	45,55	36,6	46,85	73,4	142,6	66,0	Glace + 2.3.4 + 1.2.3
	—	27 7	41,75	36,7	46,8	74,6	144,6	66,0	
	—	27 0	41,5	36,7	46,8	75,2	146,6	66,1	
	—	26 6	41,8	36,95	46,9	76,1	148,7	66,2	2.3.4 + 1.2.3
F	—	—	42,0	37,2	47,0	83,6	163,0	66,1	
	—	—	43,0	38,0	46,9	86,4	168,9	66,1	2.3.4 + 1.2.3 + 1.2.2
	—	—	43,3	38,35	46,95	87,0	169,2	66,1	
	—	—	43,3	38,45	47,0	87,8	169,2	66,1	
	—	14 2	45,05	38,9	46,35	97,8	186,2	65,6	2.3.4 + 1.2.2
K*	—	0	45,05	38,9	46,35	97,8	186,2	65,6	
	—	2,672	46,25	39,15	45,85	106,8	199,2	65,1	
	—	2,738	46,25	39,15	45,85	106,8	199,2	65,1	

$1^{\circ}\text{Cd} - \text{IK} - \text{H}^{\circ}\text{O}$. — b) Solutions ternaires saturées d'un seul solide (Valeurs choisies).

t°	Densité	Concentrations en grammes		Phase solide	t°	Densité	Concentrations en grammes		Phase solide
		1°Cd	IK				1°Cd	IK	
— 26° 7	—	33,5	41,25	IK	100°	3,191	56,2	37,4	I. I. I
— 24 4	—	41,95	36,15	2.3.4		3,235	56,0	38,25	
— 20 7	—	39,2	40,05	I.2.3		—	54,95	39,75	I.2.1/2
— 20 1	—	42,25	35,2	I.1.1		—	53,1	41,1	
— 14 4	—	42,15	28,7	$1^{\circ}\text{Cd}, 4\text{H}^{\circ}\text{O}$		2,417	34,8	47,7	IK
— 8 3	—	40,5	18,0	1°Cd		2,009	14,35	58,8	
— 0	—	44,75	36,45	I.1.1					
20	1,810	42,3	15,8	1°Cd	— 26 8		33,0	40,3	
	2,353	45,1	31,95		— 23 2		39,3	35,7	
	2,719	46,95	38,2	I.1.1	— 17 5		29,2	35,8	
	2,624	41,05	43,0		— 16 7		41,0	27,9	
	2,164	26,65	47,25	IK	— 11 4		36,2	24,6	
	1,986	18,1	50,8		— 11 3		31,4	28,6	
82	3,168	52,05	41,2	I.2.1/2	— 10 9		24,2	29,5	Glace
95	—	54,75	39,25	I.1.1	— 7 1		29,8	20,3	
100	1,927	49,2	16,5		— 5 0		21,0	19,1	
	2,335	50,4	28,5	1°Cd	— 4 8		15,7	19,2	
	—	55,5	35,8		— 2 5		18,5	12,6	

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

J'ai étudié les équilibres hétérogènes dans les trois systèmes ternaires :

Eau-chlorure de cadmium-chlorure de potassium,

Eau-bromure de cadmium-bromure de potassium,

Eau-iodure de cadmium-iodure de potassium,

depuis 100° jusqu'aux températures d'eutexie.

Seul le premier système avait fait l'objet d'une étude méthodique de K. Sudhaus (en 1914), portant sur l'intervalle 19°3-54°5 ; mais j'ai dû reprendre entièrement ce travail, car il comportait de graves erreurs concernant la nature des phases solides.

Les trois systèmes étudiés sont caractérisés par de grandes solubilités. Dans le cas des chlorures, 100 g. d'eau peuvent dissoudre jusqu'à 115 g. de sels à 20° et 178 g. à 100°. Pour les bromures, les valeurs extrêmes sont beaucoup plus grandes : 301 g. à 20°, 566 g. à 100° ; elles atteignent pour les iodures les valeurs énormes de 646 g. à 20° et 1 880 g. à 100°.

Corrélativement on a observé des valeurs élevées pour les densités à 100° : 1,90 pour les chlorures, 2,45 pour les bromures et 3,30 pour les iodures ; l'iodure de potassium est venu flotter à la surface de certaines solutions.

De même les températures d'eutexie sont basses ; dans le cas des iodures on a dû faire des mesures de solubilité jusqu'à — 30°2.

Les trois systèmes se différencient très nettement du point de vue de l'étendue globale des domaines des sels doubles. Par évaporation à température convenable de presque toutes les solutions mixtes de chlorure de cadmium et de chlorure de potassium, les premiers cristaux qui apparaissent sont

constitués par un sel double ; il suffit que dans ces solutions le rapport $\frac{\text{mol. ClK}}{\text{mol. ClK} + \text{mol. Cl}^2\text{Cd}}$ soit compris entre 0,007 et 0,991.

En passant des chlorures aux bromures, les limites se rapprochent beaucoup

$$\left(0,124 < \frac{\text{mol. BrK}}{\text{mol. BrK} + \text{mol. Br}^2\text{Cd}} < 0,723\right).$$

Pour les iodures, le phénomène s'accroît ; seules les solutions où le rapport $\frac{\text{mol. IK}}{\text{mol. IK} + \text{mol. I}^2\text{Cd}}$ est compris entre d'étroites limites (0,591 et 0,720) peuvent donner d'abord une cristallisation de sel double.

Les chlorure, bromure et iodure de cadmium sont bien connus à l'état anhydre, mais seuls le bromure et l'iodure interviennent sous cette forme en présence de solutions au-dessous de 100°.

Tous les trois donnent un tétrahydrate. L'iodure est nouveau, il cristallise dans l'eau entre — 2°9 et — 5°3 ; la petitesse de son domaine explique qu'il n'ait pas été obtenu antérieurement.

Pour le chlorure seul il existe deux autres hydrates : $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{H}_2\text{O}$; le monohydrate subsiste encore à 100° en présence de solution. Dietz avait signalé un monohydrate du bromure ; j'ai montré qu'il s'agit en réalité du sel anhydre.

Les curieux phénomènes de sursaturation indiqués par Cohen et ses collaborateurs pour l'iodure de cadmium, ne se sont pas produits au cours de cette étude.

Les chlorure, bromure et iodure de cadmium se combinent molécule à molécule avec les halogénures de potassium correspondants, pour donner des sels doubles qui existent dans tout l'intervalle de température étudié. Le chlorure et le bromure sont recristallisables dans l'eau à toutes les températures inférieures à 100° ; l'iodure ne l'est jamais. On

croyait que ces sels doubles, connus depuis longtemps, cristallisaient toujours, à partir de solutions, avec une molécule d'eau. J'ai reconnu, contrairement à l'opinion de Rimbach et de Käthe Sudhaus, que le chlorure est anhydre au-dessus de $36^{\circ}6$; il en est de même du bromure au-dessus de $57^{\circ}3$. Quant à l'iode, il conserve une molécule d'eau même à 100° ; ce sel double ne se formant pas à partir de sels fondus, sa limite supérieure d'existence doit être voisine de 111° .

Le rapport de combinaison précédent, le plus simple possible, 1.1, est le seul qui se retrouve dans les trois systèmes.

Le rapport 1.2 ne se rencontre que pour les iodures. Le dihydrate $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}, 2\text{H}_2\text{O}$, anciennement connu, est recristallisable dans l'eau sauf dans le très faible intervalle de 76° à $81^{\circ}4$. J'ai reconnu deux nouveaux hydrates $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}, 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{I}^2\text{Cd}, 2\text{IK}, 1, 2 \text{H}_2\text{O}$. Le premier n'apparaît qu'aux basses températures (inférieures à $-15^{\circ}3$); il est toujours recristallisable dans l'eau. Le second se forme au-dessus de $76^{\circ}3$; l'eau le décompose avec production de IK.

Le sel anhydre n'a jamais cristallisé à partir de solutions; il est caractérisé par le diagramme de fusion du couple $\text{I}^2\text{Cd} - \text{IK}$ (Brand); je l'ai obtenu aisément par déshydratation du dihydrate.

Les combinaisons $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}$; $\text{Cl}^2\text{Cd}, 2\text{ClK}, \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cl}^2\text{Cd}, \text{ClK}, 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Br}^2\text{Cd}, 2\text{BrK}$, aq. ont été signalées à tort.

Des combinaisons dans le rapport 1.4 étaient connues pour les chlorures et pour les bromures.

Le sel anhydre $\text{Cl}^2\text{Cd}, 4\text{ClK}$ existe à toutes les températures. Il est décomposable par l'eau depuis l'eutectique ternaire à $-10^{\circ}7$ jusqu'à $60^{\circ}5$; au-dessus il est recristallisable dans l'eau, contrairement à l'opinion de Rimbach. On le retrouve, à fusion non congruente, sur le diagramme thermique de Brand.

Pour les bromures, le composé $\text{Br}^2\text{Cd}, 4\text{BrK}$ se forme à

partir des mélanges des sels fondus, mais il ne cristallise pas à partir des solutions, contrairement à ce qu'avait signalé von Hauer et en concordance avec Rimbach.

Dans chacun des systèmes ternaires étudiés il s'est formé des sels doubles nouveaux, présentant les rapports de combinaison 3.1, 2.1 et 2.3 qui n'avaient pas encore été observés entre les halogénures de cadmium et les halogénures alcalins.

Le rapport 3.1 est représenté par les sels doubles $3\text{Cl}^2\text{Cd}$, ClK , $4\text{H}^2\text{O}$ et $3\text{Br}^2\text{Cd}$, BrK , $4\text{H}^2\text{O}$.

Le chlorure double a un très grand domaine de température : il apparaît dès la température d'eutexie ($-10^{\circ}3$), et ne disparaît que vers 108° (il ne fû gure pas, anhydre, sur le diagramme de fusion (Brand)). Sa solubilité n'atteint jamais la congruence, mais s'en rapproche beaucoup vers 30° .

Le domaine du bromure double ne s'étend que de $15^{\circ}2$ à $57^{\circ}6$; il est recristallisable dans l'eau entre $24^{\circ}2$ et $48^{\circ}2$.

Dans le cas du bromure seulement j'ai observé le rapport de combinaison 2.1. Le composé $2\text{Br}^2\text{Cd}$, BrK , H^2O , nouveau, est toujours décomposable par l'eau. Il n'existe qu'entre $52^{\circ}1$ et 86° . Son domaine est étroit.

Un dernier sel double, également nouveau, $2\text{I}^2\text{Cd}$, 3IK , $4\text{H}^2\text{O}$, a été observé entre $+10^{\circ}4$ et $-27^{\circ}7$; il est toujours décomposable par l'eau. La détermination de son domaine a été spécialement délicate en raison de son étroitesse, ce sel double ne cristallisant que dans les solutions pour lesquelles le rapport $\frac{\text{mol. IK}}{\text{mol. I}^2\text{Cd} + \text{mol. IK}}$ est compris entre 0,662 et 0,651.

Les sels simples de cadmium et de potassium se combinent en solution pour donner Cl^2Cd , ClK (cryoscopie), $2\text{Cl}^2\text{Cd}$, 3ClK ou Cl^2Cd , $2\text{ClK} + \text{Cl}^2\text{Cd}$, ClK (ébullioscopie) ; Br^2Cd , 2BrK ; I^2Cd , 2IK . Seuls le premier et le dernier de ces composés ont été retrouvés à l'état solide (le chlorure anhydre ou hydraté, l'iodure toujours hydraté), mais il n'a cristallisé ni $2\text{Cl}^2\text{Cd}$, 3ClK , ni Cl^2Cd , 2ClK , ni Br^2Cd , 2BrK .

Le tableau ci-dessous montre les différentes espèces chimiques qui peuvent cristalliser à partir de solutions. Celles reconnues au cours de la présente étude y ont été écrites en italique.

	<i>Br²Cd</i>	<i>I²Cd</i>
Cl ² Cd, H ² O		
Cl ² Cd, 2 1/2 H ² O		
Cl ² Cd, 4 H ² O	Br ² Cd, 4 H ² O	<i>I²Cd, 4 H²O</i>
<i>3 Cl²Cd, ClK, 4 H²O</i>	<i>3 Br²Cd, BrK, 4 H²O</i>	
	<i>2 Br²Cd, BrK, 4 H²O</i>	
<i>Cl²Cd, ClK</i>	<i>Br²Cd, BrK</i>	
Cl ² Cd, ClK, H ² O	Br ² Cd, BrK, H ² O	I ² Cd, IK, H ² O
		<i>2 I²Cd, 3 IK, 4 H²O</i>
		<i>I²Cd, 2 IK, 1 2 H²O</i>
		<i>I²Cd, 2 IK, 2 H²O</i>
		<i>I²Cd, 2 IK, 3 H²O</i>
Cl ² Cd, 4 ClK		
ClK	BrK	IK

Au lieu de déterminer complètement de nombreuses isothermes pour chacun des trois systèmes ternaires, je me suis attaché à suivre, en fonction de la température, les lignes des solutions saturées de deux sels, et à déterminer la nature des phases solides au voisinage de ces lignes. En opérant ainsi, j'estime avoir été dans les meilleures conditions, pour reconnaître tous les composés pouvant exister en équilibre stable avec les solutions.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Les nombres placés entre parenthèses dans le texte renvoient à cet index.

1. HERING. — *C. R.*, **194** (1932), 1157 et 1348; **197** (1933), 243.
2. CORNEC et COTTET. — *Caliche* (Santiago de Chili), **6** (1924), 247.
3. CHRÉTIEN. — *Ann. Chim.*, **12** (1929), 7.
4. HERING. — *Thèse de Doctorat d'Université*, Strasbourg, 1926.
5. PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, Paris 1931, **1**, 40-41.
6. SIMON et collaborateurs. — *Ber. D. Ch. Ges.*, **60** (1927), 568 ; **61** (1928), 2173.
7. FEHÉR. — *Z. Electroch.*, **38** (1932), 53.
8. CORNEC et KROMBACH. — *Ann. Chim.*, **12** (1929), 213.
9. ROOZEBOOM. — *Z. phys. Chem.*, **2** (1888), 513.
10. ROOZEBOOM-SCHREINEMAKERS. — *Heterogene Gleichgewichte III*, I Braunschweig, 1911.
11. BANCROFT. — *The phase rule*, Ithaca, New York, 1897, 179-183.
12. FINDLAY. — *The phase rule*, London 1923, 213-214.
13. DIETZ. — *Z. anorg. Ch.*, **20** (1899), 253 sq.
14. LESCEUR. — *Ann. Phys. Chim.*, **2** (1894), 86 et 102.
15. BERKELEY. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London A **203** (1904), 207.
16. FLÖTTMANN. — *Z. anal. Ch.*, **73** (1928), 17.
17. CORNEC et KROMBACH. — *Ann. Chim.*, **18** (1932), 5.
18. REDLICH et LÖFFLER. — *Z. Electroch.*, **36** (1930), 721.
19. PONSOT. — *C. R.*, **129** (1899), 98.
20. v. HAUER. — *Ber. Wien. Akad.*, **15** (1855), 33; **16** (1855), 409.
21. RIMBACH. — *Ber. D. Ch. Ges.*, **30** (1897), 3079.
22. CROFT. — *Phil. Mag.*, **21** (1842), 355.
23. WERNER. — *Z. anorg. Ch.*, **19** (1899), 166.
24. K. SUDHAUS. — *Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Beilageband*, **37** (1914), 1.
25. LIPSCOMB et HULETT. — *Journ. phys. Ch.*, **20** (1916), 75.
26. CORNEC et G. URBAIN. — *C. R.*, **158** (1914), 1118; *Bull. Soc. Chim.*, **25** (1919), 215.
27. BRAND. — *N. Jb. Min. Beilagebd.*, **32** (1911), 628.
28. BOURION et ROUYER. — *Ann. Chim.*, **10** (1928), 234 sq.

29. ISHIKAWA et UEDA. — *Sci. Reports Tohoku Imp. Univ.*, **22** (1933), 270.
30. SCOTT et DURHAM. — *Journ. phys. Chem.*, **34** (1930), 1424.
31. RICCI. — *J. Am. chem. Soc.*, **56** (1934), 302.
32. RODEBUSH. — *Journ. Am. ch. Soc.*, **40** (1918), 1204.
33. CHRÉTIEN et HOFFER. — *Pascal, Traité de Chimie minérale*, Paris (1934), **6**, 148.
34. RIMBACH. — *Ber. D. Ch. Ges.*, **38** (1905), 1553.
35. BRAND. — *N. Jb. Min.*, **1913**, 110.
36. P. JOB. — *Ann. Chim.*, **9** (1928), 135 sq.
37. ROUYER. — *Thèse Nancy*, 1928 ; *Ann. Chim.*, **13** (1930), 474.
38. ETARD. — *Ann. Phys. Chim.*, **2** (1894), 545.
39. COHEN, HETTERSCHIJ, MOESVELD. — *Z. phys. Chem.*, **94** (1920), 224.
40. COHEN, MOESVELD. — *Z. phys. Chem.*, **94** (1920), 471 et 482.
41. HILL, WILLSON, BISHOP. — *J. Am. ch. Soc.*, **55** (1933), 521.
42. KRACEK. — *Journ. phys. Ch.*, **35** (1931), 947.
43. GUTHRIE. — *Phil. Mag.*, **49** (1875), 211.
44. EDER. — *Photogr. Mitt.*, **13** (1876), 41 sq.
45. CHAUVENET, P. JOB, G. URBAIN. — *C. R.*, **171** (1920), 855.
46. BRAND. — *Zentralbl. Min.*, **1912**, 26.

ERRATUM

Figure 15, lire N au lieu de H.

Figure 26, lire 1.2.2 au lieu de $1.2. \frac{1}{2}$.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Dissociation de l'eau en H^2 et OH.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 décembre 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

